SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 222
N° DE SÉRIE : 135

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

André PERRIN
Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Nouveaux nitrato complexes dinucléaires et halogéno complexes tétranucléaires de l'uranyle : Préparation, études structurales et vibrationnelles.

Soutenue le 13 Avril 1976 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT ..... Président

Mlle M.T. FOREL
MM. G. KAUFMANN
J. PORTIER
J. LUCAS ..... Examinateurs

ERRATA

Page 55, ligne 8 : lire (49) et non (47)

Page 153, ligne 21: lire ..Cl_4.. et non ..Cl_3..

Page 172, ligne 6 : lire reference 20 au lieu de 19

Bibliographie, référence 4, lire EVANS et non EVAND

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 222
N° DE SÉRIE : 135

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

André PERRIN

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Nouveaux nitrato complexes dinucléaires et halogéno complexes tétranucléaires de l'uranyle : Préparation, études structurales et vibrationnelles.

Soutenue le 13 Avril 1976 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT — Président

Mlle M.T. FOREL
MM. G. KAUFMANN
J. PORTIER
J. LUCAS — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs	Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean	M. TALLEC André
M. LE MOAL Henri	
M. LEVAS E.	
M. PELTIER Daniel	
M. PRIGENT J.	
M. FOUCAUD André	
M. LANG Jean	
M. CARRIE R.	
M. GUERILLOT Claude-Roger	
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)	
M. DABARD René	
M. GRANDJEAN Daniel	
M. LUCAS Jacques	
M. MARTIN Guy	

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre	
M. DUVAL Jacques	

Géologie

M. COGNE Jean	M. HAMEURT Jean-Marie
Melle DURAND Suzanne	M. LARDEUX Hubert
M. BOILLOT Gilbert	

Zoologie

M. RICHARD Gaston	M. CALLEC Jean-Jacques
M. MAILLET Pierre	
M. RAZET Pierre	
M. FOLLIOT Roger	
M. ALLEGRET Paul	
M. MANIEY Jacques	
M. JOLY Jean-Marie	
M. LEFEUVRE J.C.	

Botanique

M. VILLERET Serge	M. TOUFFET Jean
M. CLAUSTRES Georges	
Melle GOAS Gabrielle	
Melle GOAS Marie	
Mme LEMOINE Cécile	

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond	M. JACQUES Francis
	M. BEYSSADE Jean-Marie

A Monsieur le Professeur J. PRIGENT

Respectueux hommage de ma profonde gratitude

A Christiane

à Emmanuel

et Catherine

Témoignage de mon affection.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale B de l'Université de RENNES, Equipe Associée au C. N. R. S., sous la direction de Monsieur le Professeur J. PRIGENT à qui je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour ses conseils judicieux et ses encouragements bienveillants.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Mademoiselle M. T. FOREL, Maître de Recherches au C. N. R. S. ainsi qu'à Monsieur J. PORTIER, Maître de Recherches au C. N. R. S. pour le grand honneur qu'ils me font de participer à ce Jury.

Monsieur G. KAUFMANN, Maître de Recherches au C. N. R. S. m'a fait l'honneur de me parrainer auprès du C. N. R. S.. Je le remercie de l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout au long de sa réalisation.

Ce travail fait suite aux études de Monsieur J. LUCAS, Professeur à l'Université de RENNES, qui a isolé les premiers halogéno complexes polynucléaires de l'uranyle. Je le remercie vivement d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés dans les Laboratoires de Mademoiselle M. T. FOREL (Université de BORDEAUX) de Monsieur NGUYEN QUY DAO (Ecole Centrale des Arts et Manufactures) et de Monsieur G. KAUFMANN (Université de STRASBOURG) ; les spectres dans l'infrarouge lointain ont été enregistrés également dans ce dernier laboratoire.

Je tiens à les remercier pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont toujours réservé.

Les études cristallographiques ont pu être effectuées grâce à l'utilisation du diffractomètre du Professeur D. GRANDJEAN (Université de RENNES) et de la Bibliothèque de Programmes due à J. Y. LE MAROUILLE : je leur suis reconnaissant de l'aide efficace qu'ils m'ont apportée.

Que toute l'équipe du Laboratoire trouve ici l'expression de ma profonde sympathie pour l'esprit d'entraide et de camaraderie qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Je remercie tout particulièrement Madame P. POULAIN et Messieurs J. C. JEGADEN et R. TEXIER pour leur participation efficace et patiente à la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Synthèse de produits de départ et de composés connus 5

1) UO_3 et ses hydrates 5

2) Halogénures d'uranyle anhydres 6

3) Halogéno complexes alcalins 6

4) Composés halogénés polynucléaires 6

5) Nitrates d'uranyle 7

II - Techniques d'études utilisées 8

1) Analyses chimiques 8

2) Diffraction des rayons X 9

3) Spectroscopie de vibration 9

4) Analyse thermogravimétrique 11

5) Deutérations 11

PREMIERE PARTIE - ETUDE VIBRATIONNELLE d'halogénures d'uranyle anhydres et d'halogénures basiques d'uranyle 13

CHAPITRE I - ETUDE VIBRATIONNELLE D'HALOGENURES UO_2Cl_2 et $U_2O_5Cl_2$ à structure polymérisée 15

I - Le chlorure d'uranyle anhydre 15

1) Spectres de vibration 15

2) Dénombrement des vibrations 17

a) Rappel des données structurales 17

b) Dénombrement de l'ensemble des vibrations 19

c) Répartition des vibrations internes uranyle 19

d) Répartition des vibrations internes par la méthode des corrélations 21

3) Représentation des vibrations internes UO_2^{2+} 22

4) Attribution des bandes observées 23

a) Vibrations symétriques O-U-O 23

b) Vibrations antisymétriques 25

c) Vibrations de basse fréquence 25

II - Le chlorure de diuranyle 27

1) Interprétation des bandes supplémentaires 27

2) Hypothèses structurales 30

CHAPITRE II - HYDROXO HALOGENURES HYDRATES BINUCLEAIRES DE L'URANYLE 31

I - Etudes vibrationnelles des hydroxo halogénures d'uranyle 31

1) Rappel des données structurales 32

2) Dénombrement des vibrations 32

3) Interprétation des spectres 33

a) Vibrations liées aux uranyles 33

b) Elongations U-O dans les ponts hydroxyles 36

c) Vibrations hydroxo 36

d) Vibrations aquo 39

e) Vibrations de basse fréquence 39

4) Conclusion 40

II - Evolution thermique des halogénures de dihydroxo diuranyle hydratés 40

III - Comparaison des chlorures de dihydroxo diuranyle et de diuranyle. 42

DEUXIEME PARTIE - PREPARATION, PROPRIETES, ETUDES VIBRATIONNELLES ET STRUCTURALES de nouveaux nitrato complexes binucléaires de l'uranyle 45

CHAPITRE I - LE NITRATE DE DIHYDROXO DIURANYLE TETRAHYDRATE : préparation, étude vibrationnelle et évolution thermique. 47

I - Préparation 47

II - Spectres de vibration 49

1) Vibrations liées aux groupements nitrato 53

2) Vibrations liées aux groupements aquo et hydroxo 55

3) Vibrations liées aux groupements uranyles 56

III - Analyse thermogravimétrique 57

CHAPITRE II - STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU NITRATE DE DIHYDROXO DIURANYLE 61

I - Partie expérimentale 62

1) Obtention des monocristaux 62

2) Etude préliminaire 62

3) Mesure des intensités 63

II - Résolution et affinement de la structure 63

III - Description de la structure 66

1) Motif moléculaire 66

2) Liaisons intermoléculaires 71

3) La molécule d'eau de cristallisation 71

IV - Conclusion 74

CHAPITRE III - NITRATO COMPLEXES ALCALINS DE DIHYDROXO DIURANYLE. Préparation, spectres de vibration et évolution thermique : nitrato diuranyle et nitrato diuranates alcalins 75

I - Préparation et caractérisation du nitrate de dihydroxo diuranyle et de potassium 75

1) Méthodes de préparation 75

a) A partir du nitrate de dihydroxo diuranyle 75

b) Synthèse directe 76

c) A partir du tétranitrate d'uranyle et de potassium 76

2) Analyse et caractérisation 76

II - Spectres de vibration du tétranitrate de dihydroxo diuranyle et de potassium 82

1) Vibrations liées aux groupements nitrato 82

2) Vibrations liées aux groupements aquo et hydroxo 82

3) Liaisons hydrogène 85

4) Vibrations liées aux groupements uranyles 86

5) Conclusion 86

III - Evolution thermique du nitrate de dihydroxo diuranyle et de potassium 88

1) Le nitrate de diuranyle de potassium 88

2) Le nitrato diuranate de potassium 93

IV - Les nitrates doubles de dihydroxo diuranyle et d'ammonium ou de césium hydratés. 99

TROISIEME PARTIE - NOUVEAUX HALOGENO COMPLEXES ALCALINS TETRANUCLEAIRES DE L'URANYLE 101

CHAPITRE I - LES COMPLEXES $M_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O (M = Rb, Cs) Préparation, étude structurale et spectres de vibration 103

I - Préparation 104

II - Etude structurale 104

1) Partie expérimentale 106

2) Résolution de la structure 107

3) Description de la structure 110

a) Les groupements tétranucléaires 110

b) Liaisons intermoléculaires 116

III - Spectres de vibration 122

1) Vibrations uranyle 122

2) Vibrations des ponts 126

3) Vibrations aquo 126

4) Discussion : ponts oxo et liaisons hydrogènes 126

IV - Stabilité thermique 130

CHAPITRE II - LES COMPLEXES $M_2U_4O_{11}X_4$, 7 H_2O (M = K, Rb, X = Cl, Br ; M = NH_4, X = Cl) Préparation, étude structurale et spectres de vibration 131

I - Préparation et caractérisation 131

II - Structure cristalline du complexe $K_2U_2O_4Cl_4$, 7 H_2O 133

1) Partie expérimentale 135

2) Résolution de la structure 135

3) Description de la structure 138

a) Motif discret tétranucléaire 138

b) Liaisons intermoléculaires et empilement dans la structure 144

4) Discussion 148

III - Spectres de vibration 149

1) Vibrations de l'uranyle 152

2) Vibrations des ponts 153

3) Vibrations des groupements hydroxo et aquo 153

a) Elongations aquo et hydroxo 156

b) Déformations aquo et hydroxo 156

c) Librations des molécules d'eau 157

4) Discussion : ponts oxo et ponts hydroxo, liaisons hydrogènes 157

IV - Evolution thermique 158

CONCLUSION 169

BIBLIOGRAPHIE 175

ANNEXES - FACTEURS DE STRUCTURE

Annexe I - Facteurs de structure observés et calculés pour $|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2$, 4 H_2O

Annexe II - Facteurs de structure observés et calculés pour $Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8$, 4 H_2O

Annexe III - Facteurs de structure observés et calculés pour $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4$, 6 H_2O

Nouveaux Nitrato Complexes Dinucléaires

et

Halogéno Complexes Tétranucléaires

de l'Uranyle

Préparation, études structurales et vibrationnelles.

INTRODUCTION

Les études structurales et spectroscopiques de complexes de l'uranyle montrent (1-3) que l'ion UO_2^{2+} est linéaire et que les deux distances U-O y sont courtes (1,78 Å) et égales entre elles. Dans ses complexes moléculaires mononucléaires, c'est à dire dans lesquels les distances U-U entre uranyles de motifs voisins sont d'au moins 5 Å, l'uranyle est entouré de quatre, cinq ou six coordinats (4) situés approximativement dans son plan équatorial : citons par exemple $Cs_2UO_2Cl_4$ (5), $K_3UO_2F_5$ (6) et $UO_2(NO_3)_2$, $2\,H_2O$ (7).

Dans les hydroxydes $UO_2(OH)_2$ (8) (9) et les uranates alcalino-terreux MUO_4 (M = Mg, Ca, Sr) (10) (11), les déterminations structurales révèlent la présence de ponts hydroxo ou oxo entre uranyles parallèles, ce qui conduit à des composés polynucléaires en couches ; par contre, $Cs_{0,9}UO_2OCl_{0,9}$ (12) possède des ponts mixtes (figure 1), avec une structure en chaîne infinie. Dans ces divers composés, les distances U-U entre uranyles pontés sont d'environ 4 Å. Les coordinats -au nombre de quatre, cinq ou six- restent encore situés à proximité du plan équatorial des uranyles.

L'étude des spectres de vibrations des complexes mononucléaires de l'uranyle montre que les modes antisymétriques ν_{as}(O-U-O) et de

déformation δ(O-U-O), actifs en infrarouge, donnent lieu à des bandes intenses situées respectivement dans les domaines 900-950 cm^{-1} et 250-270 cm^{-1} ; la vibration ν_s, théoriquement inactive, apparaît parfois faiblement, en raison de l'intervention du champ du cristal ; cette vibration, active en Raman, conduit à une raie très intense située aux environs de 800-850 cm^{-1}. Dans les complexes polynucléaires cités ci-dessus, les fréquences uranyles se retrouvent dans les mêmes domaines et les vibrations caractéristiques des ponts oxo ou hydroxo se situent entre 350 et 500 cm^{-1}.

En solution aqueuse, l'ion uranyle a une tendance marquée à la complexation et la condensation : ainsi, selon J. SUTTON (13), l'augmentation du pH conduit à des ions diuranyles et triuranyles $U_2O_5^{2+}$ et $U_3O_8^{2+}$, que P. SOUCHAY (14) préfère écrire sous forme hydratée, par exemple : $|UO_2(OH)_2UO_2|^{2+}$.

L'existence de ces formes condensées a amené J. LUCAS (15) et M. GUEGUIN (16) à préparer, à partir des diuranates, les premiers complexes de type $M_2U_2O_5X_4$, $n\,H_2O$ (M = K, NH_4 ; X = Cl, Br) qu'ils ont, à juste titre, dénommés halogéno complexes du diuranyle. Toutefois, aucune preuve structurale de l'existence d'un ion diuranyle, anhydre ou hydraté, ne pouvait être apportée, à cette époque.

La première structure comportant indiscutablement un groupement binucléaire a été décrite en 1969 par M. ABERG (17), qui a montré que le chlorure basique d'uranyle $UO_2(OH)Cl$, 2 H_2O est constitué de molécules discrètes (figure 2) comportant le motif $|UO_2(OH)_2UO_2|^{2+}$: les deux groupements uranyles, reliés par un double pont hydroxo, sont parallèles et tous les coordinats se situent dans leur plan équatorial. Nous montrions, presque simultanément (18), par absorption infrarouge, que ce composé était un dimère.

Un motif du même type, comportant un double pont fluor : $|UO_2(F)_2UO_2|^{2+}$, a été mis en évidence par NGUYEN QUY DAO et

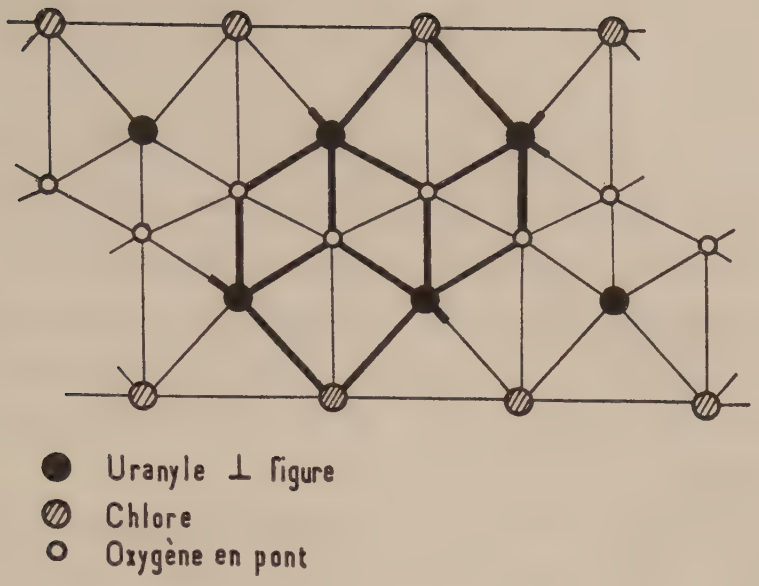


Figure 1

Structure de $Cs_{0,9}UO_2OCl_{0,9}$ (schématique) selon (12)

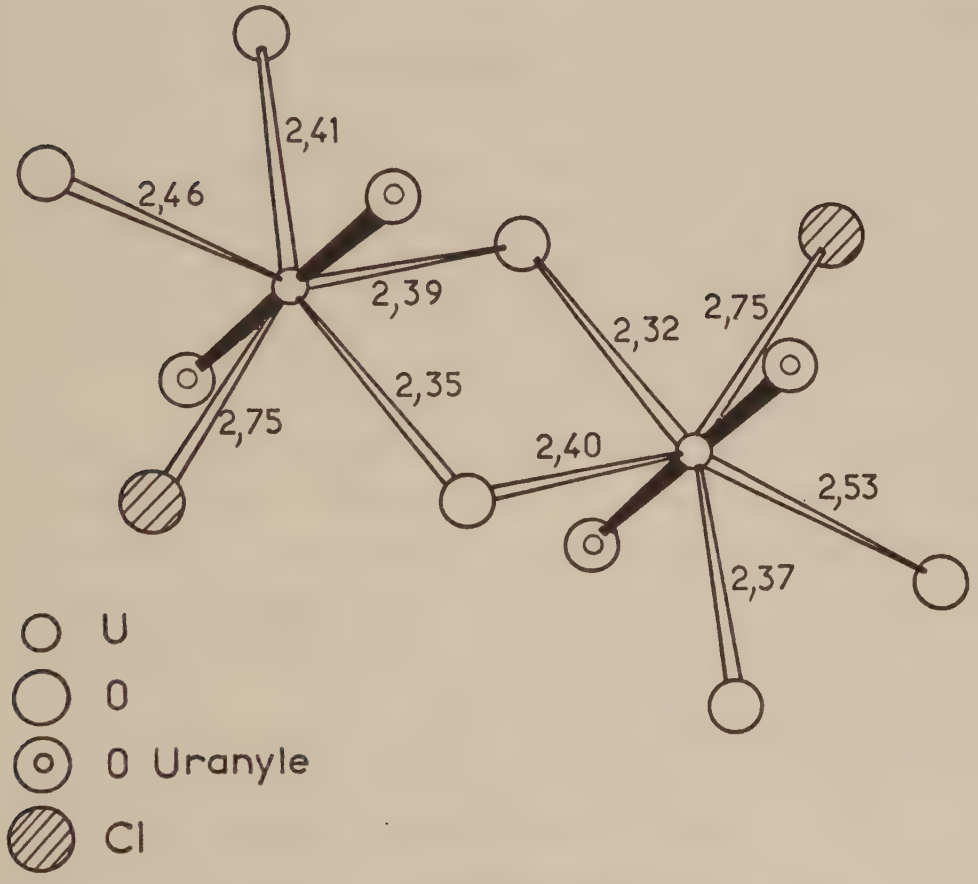


Figure 2

Motif moléculaire $|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2(H_2O)_4$ selon (17)

Coll. (19) (20) dans la structure de divers fluoro complexes de l'uranyle.

M. ABERG, cherchant à préparer un complexe trinucléaire de l'uranyle, a isolé des cristaux d'un composé tétranucléaire, à solubilité non congruente (21) : son étude structurale (22) a montré que quatre uranyles parallèles y étaient reliés dans leur plan équatorial par des ponts oxo, hydroxo et chloro, avec, comme dans les halogéno complexes précédents, une coordinence 5 de l'uranyle.

Le chlorure anhydre UO_2Cl_2 présente (23) (24) une structure tout à fait exceptionnelle parmi les composés polynucléaires de l'uranyle : chaque uranyle y est coordiné par l'un de ses oxygènes à un autre uranyle qui lui est perpendiculaire (figure 4). Une interprétation des spectres de vibration de ce composé, ne tenant pas compte des fortes interactions résultant de cette disposition (25), ne pouvait qu'être incorrecte.

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce chapitre, nous regrouperons les méthodes de synthèse des produits de départ et des composés antérieurement connus, et un bref aperçu des techniques utilisées pour nos études.

I - SYNTHESE DE PRODUITS DE DEPART ET DE COMPOSES CONNUS.

1) UO_3 et ses hydrates

L'oxyde d'uranium (VI) est obtenu par décomposition sous vide, vers 400° C, du peroxyde précipité par action de l'eau oxygénée sur une solution diluée de nitrate d'uranyle (26). UO_3 est alors obtenu dans sa variété amorphe ; il est toujours légèrement excédentaire en oxygène.

Nous préparons l'hydroxyde β $UO_2(OH)_2$ par ébullition prolongée d'une suspension aqueuse d'oxyde UO_3, âgé de plusieurs mois : nous obtenons, après séchage à 110° C, de beaux cristaux transparents d'environ 0, 3 mm d'arête ; de tels cristaux ont déjà été obtenus (9), mais à une température de 290° C, et sous une pression de 100 Bars. L'utilisation d'oxyde UO_3 récent nous conduit à la variété α de l'hydroxyde : UO_3, 0, 8 H_2O ; l'influence de l'âge des échantillons sur la nature des phases obtenues a été signalée par d'autres auteurs (27).

L'oxyde d'uranyle "dihydraté" UO_3, 2 H_2O est obtenu par action de l'eau sur UO_3 à la température ambiante (26).

2) Halogénures d'uranyle anhydres UO_2X_2 (X = Cl, Br)

Nous avons repris les méthodes opératoires indiquées par M. GUEGUIN (16) : le chlorure d'uranyle est obtenu par deshydratation, à 400° C, sous courant de gaz HCl parfaitement desséché, de l'un de ses hydrates. Une revue des différentes voies d'accès à ce composé a été publiée récemment par G. PRINS (28).

Le bromure est obtenu par deshydratation du trihydrate, sous courant d'azote (16) -ou mieux, d'argon (29)- entraînant du brome.

3) Halogéno-complexes alcalins

Les complexes $M_2UO_2X_4$, $n\ H_2O$ (M = NH_4, K, Rb avec n = 2 ; M = Cs avec n = 0 ; X = Cl, Br) ont été préparés, soit par les méthodes classiques de cristallisation de solutions halohydriques de UO_3 et de l'halogénure alcalin correspondant (1)(3), soit par broyage à température ambiante, de l'halogénure alcalin et de l'halogénure d'uranyle ou d'un hydrate : J. PRIGENT et J. LUCAS (30) ont, du reste, mis en évidence la formation très rapide du complexe $K_2UO_2Cl_2Br_2$, $2\ H_2O$ par compression d'un mélange de KBr et de UO_2Cl_2.

4) Composés halogénés polynucléaires

a) Le chlorure $U_2O_5Cl_2$ est obtenu selon la méthode de M. GUEGUIN (16) :

$$2\ UO_2Cl_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \xrightarrow{360°\ C} U_2O_5Cl_2 + Cl_2$$

Par exposition à la vapeur d'eau atmosphérique, on obtient l'hexahydrate.

b) Le chlorocomplexe $K_2U_2O_5Cl_4$ est préparé selon les méthodes décrites par J. LUCAS (15) :

$$K_2U_2O_7 + 4\,HCl_{(gaz)} \xrightarrow{240^\circ C} K_2U_2O_5Cl_4 + 2\,H_2O$$

$$K_2U_2O_5OCl_2 + 2\,HCl \xrightarrow{60^\circ C} K_2U_2O_5Cl_4 + H_2O.$$

J. LUCAS (15) préparait le chlorodiuranate $K_2U_2O_5OCl_2$ par synthèse $KCl + UO_3$, à 500° C, sous une pression d'oxygène de 15 Bars ; nous avons trouvé plus commode d'effectuer la synthèse en tube scellé : les constituants, intimement broyés, sont préchauffés à 300° C, puis portés lentement à 460-480° C ; le composé obtenu est très pur, à condition que le mélange de départ soit parfaitement anhydre : c'est pourquoi nous employons un tube scellé relativement long, dont l'extrémité, maintenue à la température ambiante, contient de l'anhydride phosphorique.

c) Les halogénures basiques : $UO_2(OH)X,\ 2\,H_2O$ (X = Cl, Br) ont été obtenus par F. MYLIUS (31) en ce qui concerne le chlorure, par S. PETERSON (32) pour le bromure ; nous utilisons dans les deux cas la méthode de ce dernier : dans une solution aqueuse chaude d'halogénure d'uranyle, on dissout une quantité d'oxyde UO_3 telle que le rapport X/U reste bien supérieur à 1, 5 environ, pour éviter la précipitation d'hydroxyde. Après cristallisation à la température ambiante, la masse obtenue est lavée avec de l'alcool isopropylique ou de l'éther, qui dissolvent sélectivement l'halogénure d'uranyle en excès ; l'insolubilité dans ces solvants organiques est une caractéristique de la polymérisation de l'uranyle, ou de sa forte complexation.

G. PRINS (28) prépare le chlorure basique hydraté par évaporation très rapide d'une solution dans laquelle le rapport Cl/U = 1 : son étude du diagramme UO_3-HCl-H_2O (21)(28) montre que ce composé présente une solubilité congruente.

5) Nitrates d'uranyle

Le nitrate d'uranyle hexahydraté utilisé est un produit commercial "pour analyses".

Les nitrato complexes alcalins $MUO_2(NO_3)_3$ et $M_2UO_2(NO_3)_4$ sont préparés, soit par cristallisation de solutions aqueuses (1) (3), soit par broyage, vers 50° C, de nitrate d'uranyle et de nitrate alcalin en proportions stoechiométriques.

II - TECHNIQUES D'ETUDE UTILISEES

1) Analyses chimiques

L'uranium est dosé gravimétriquement par ignition, à 800° C :
- du peroxyde obtenu par précipitation par l'eau oxygénée,
- de l'uranate d'ammonium précipité par action de l'ammoniaque sur la solution à doser ; cette méthode est normalement inapplicable dans le cas où la solution contient des ions alcalins, car on coprécipite l'uranate correspondant. Une méthode de précipitation multiple, utilisant un grand excès d'ammoniaque , permet néanmoins d'obtenir l'uranate d'ammonium pur ; celui-ci, comme le peroxyde, conduit, par ignition, à U_3O_8.
- Eventuellement, du composé à doser, si l'on sait arriver, par décomposition, à U_3O_8 ou à un uranate bien déterminé ; dans le cas des halogénures, il existe des composés volatils à haute température, tel UO_2Cl_2 : on ajoute alors quelques gouttes d'ammoniaque pour éliminer le chlore sous forme de chlorure d'ammonium (33).

Les ions halogénures sont dosés pondéralement à l'état d'halogénures d'argent, les ions nitrates par la méthode de KJELDHAL, enfin, les alcalins par spectrométrie de flamme ou pondéralement, à l'état d'halogénures.

Les hydroxyles sont dosés par alcalimétrie, après dissolution du composé dans une solution titrée d'acide sulfurique, puis élimination des ions uranyles par passage de la solution sur une résine échangeuse de cations DOWEX 50.

L'eau a été dosée par différence et par thermogravimétrie, ou

pondéralement : le composé est chauffé jusqu'à 450° C, sous oxygène desséché sur P_2O_5, et l'eau provenant de la déshydratation ou de la décomposition des groupements hydroxyles éventuellement présents est fixée dans un piège à anhydride phosphorique.

2) Diffraction des rayons X

Tous les composés étudiés ont été caractérisés par leur diagramme de rayons X obtenu à l'aide d'un diffractomètre à compteur proportionnel CGR utilisant le rayonnement Kα du cuivre.

Dans le cas de composés hygroscopiques, d'excellents résultats ont été obtenus à l'aide du montage représenté sur la figure 3.

Les études préliminaires de monocristaux ont été effectuées à l'aide de chambres de Weissenberg et de Buerger. Les intensités ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique à quatre cercles NONIUS CAD-4, du laboratoire de Cristallochimie de l'Université de Rennes. Les données ont été exploitées à l'aide de la bibliothèque de programmes de calculs mis au point ou adaptés pour l'ordinateur CII 10070 de l'Université de Rennes par J. Y. LE MAROUILLE (34).

3) Spectroscopie de vibration

Les spectres infrarouge ont été enregistrés entre 200 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un appareil BECKMANN IR 12, avec une précision de 1 à 2 cm^{-1} pour les bandes les plus étroites. Les composés étudiés, finement broyés, étaient mis en suspension dans du Nujol (éventuellement dans de l'hexachloro butadiène ou du Kelf-Oil), puis placés entre deux lames d'iodure de césium ou de KRS5. Nous n'avons pratiquement jamais utilisé la technique du pastillage dans un halogénure alcalin en raison des risques de complexations (30).

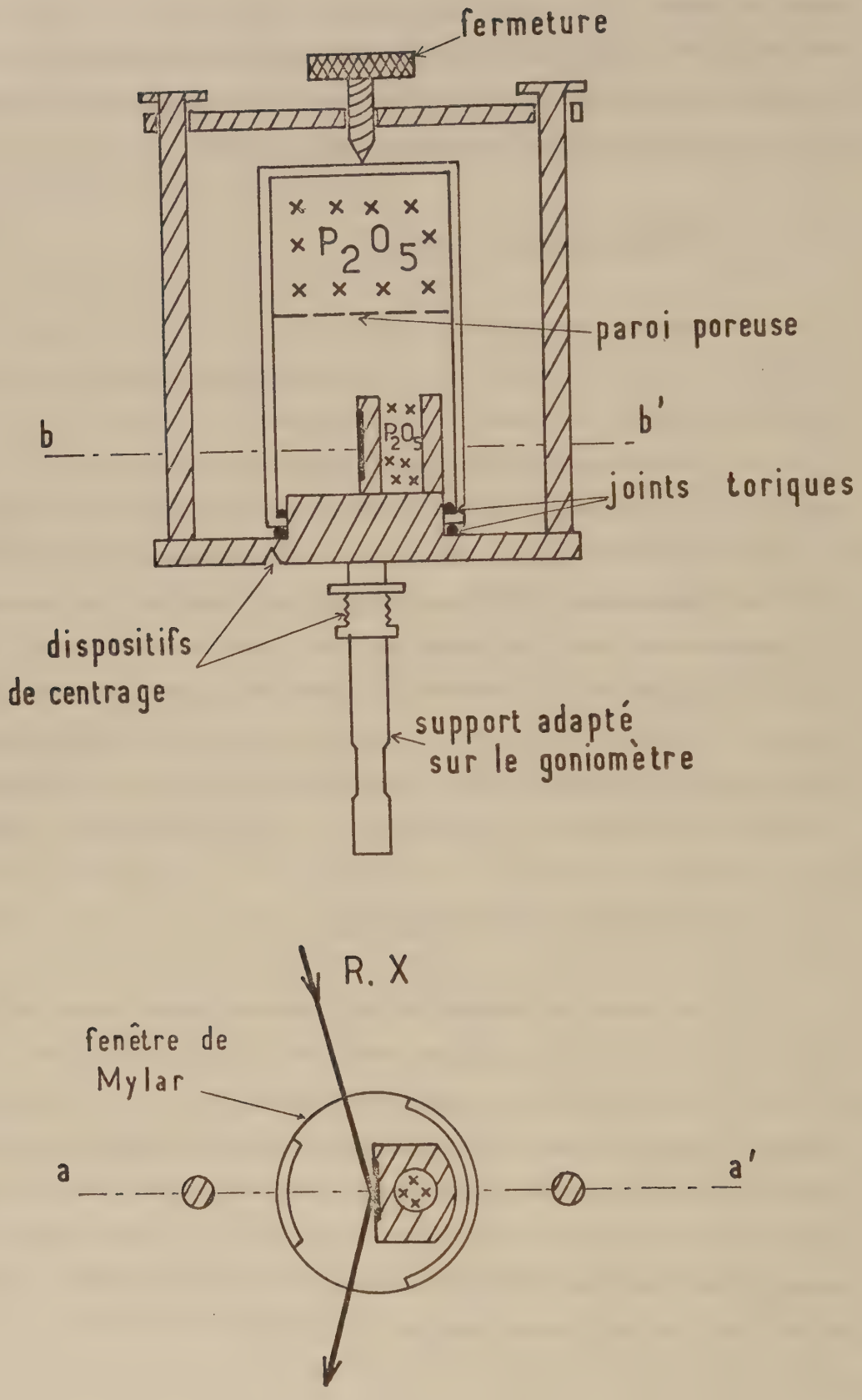


Figure 3

Dispositif d'enregistrement des diagrammes X de composés hygroscopiques (mis au point par D. LOUER)

Les spectres, dans l'infrarouge lointain, ont été obtenus à l'aide du spectromètre BECKMANN IR 11, à partir de suspensions dans le Nujol entre lames de polyèthylène : la fragilité de nos composés nous interdisait la méthode du film fondu.

Les spectres de diffusion Raman ont été obtenus à l'aide d'appareils CODERG PH 0 et PH 1 équipés de lasers He-Ne ou au krypton ionisé (λ = 632, 8 et 647, 1 nm) ; l' échantillon était placé dans un tube capillaire d'environ 1, 5 mm de diamètre. La résolution est de 3 à 8 cm^{-1} selon les largeurs de fentes utilisées.

4) Analyse thermogravimétrique

Les études thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance DAM B60 équipée d'un microfour que nous avons réalisé, et commandée par une régulation CORECI RYZC 0. Les composés ont été étudiés sous azote ou sous oxygène, desséchés par passage sur de l'anhydride phosphorique, ou sous vide ; les vitesses de chauffage étaient relativement lentes : 5 à 30° C par heure. La prise d'essai, de l'ordre de 200 mg, était placée dans une petite nacelle hémisphérique en platine.

5) Deutérations

Les composés deutérés ont parfois été préparés par synthèse à partir de produits préalablement deutérés par recristallisation dans l'eau lourde ; ils ont plus généralement été obtenus par échange isotopique : l'hydrate est placé en présence de vapeur d'eau lourde dans un vase clos d'environ 10 cm^3 ; nos composés étant souvent hydrolysables, la tension de vapeur est limitée par l'emploi d'une solution saturée de K_2CO_3 dans D_2O ; cette dernière, dont on prend environ 1 cm^3, est renouvelée plusieurs fois : le rapport de deutération, que

nous évaluons à partir des intensités respectives des bandes ν_{OH} et ν_{OD} sur les spectres infrarouge, est supérieur à 95 %.

Toutes ces manipulations sont effectuées dans une boite à gants dont l'atmosphère est desséchée en permanence par circulation, en circuit fermé, sur de l'anhydride phosphorique.

PREMIERE PARTIE

ETUDE VIBRATIONNELLE D'HALOGENURES D'URANYLE ANHYDRES ET D'HALOGENURES BASIQUES D'URANYLE

Les structures des composés UO_2Cl_2 (24) et $UO_2(OH)Cl$, 2 H_2O (17) ont été récemment déterminées : le premier est fortement polymérisé, le second est au contraire un composé moléculaire. Une étude vibrationnelle comparée tenant compte du dénombrement dans la maille primitive devait nous permettre de faire des attributions précises et de mettre en évidence l'influence du champ du cristal dans ces deux cas extrêmes.

Cette étude devait permettre en outre de formuler des hypothèses structurales concernant le sel $U_2O_5Cl_2$ d'une part, et les hydrates $U_2O_5Cl_2$, n H_2O d'autre part, composés dont les structures n'ont pu être déterminées.

CHAPITRE I

ETUDE VIBRATIONNELLE D'HALOGENURES : UO_2Cl_2 et $U_2O_5Cl_2$ A STRUCTURE POLYMERISEE

La seule étude structurale à laquelle nous puissions nous référer est celle de UO_2Cl_2 anhydre étudiée sur poudre, par diffraction X, par P.C. DEBETS (23) ; plus récemment, J.C. TAYLOR et P.W. WILSON (24) ont précisé, par diffraction de neutrons, la position des atomes de chlore et surtout celle des atomes d'oxygène.

Le traitement sous oxygène du chlorure anhydre conduit, selon M. GUEGUIN (16) à l'oxosel $U_2O_5Cl_2$, que cet auteur considérait, en l'absence de données structurales, comme dérivant du diuranyle.

I - LE CHLORURE D'URANYLE ANHYDRE

1) Spectres de vibration

Le spectre infrarouge (figure 4) de ce composé est anormal pour un sel d'uranyle : en particulier, la vibration ν_s O-U-O, inactive pour l'ion isolé, subit un éclatement très important, en deux composantes intenses.

La première tentative d'obtention du spectre I.R. de UO_2Cl_2 est celle de J. PRIGENT (35) : sa technique d'échantillonnage (pastillage dans KBr) conduisait en fait, par complexation et hydratation partielle, comme il l'a montré par la suite (30), au complexe $K_2UO_2Cl_2Br_2$, 2 H_2O.

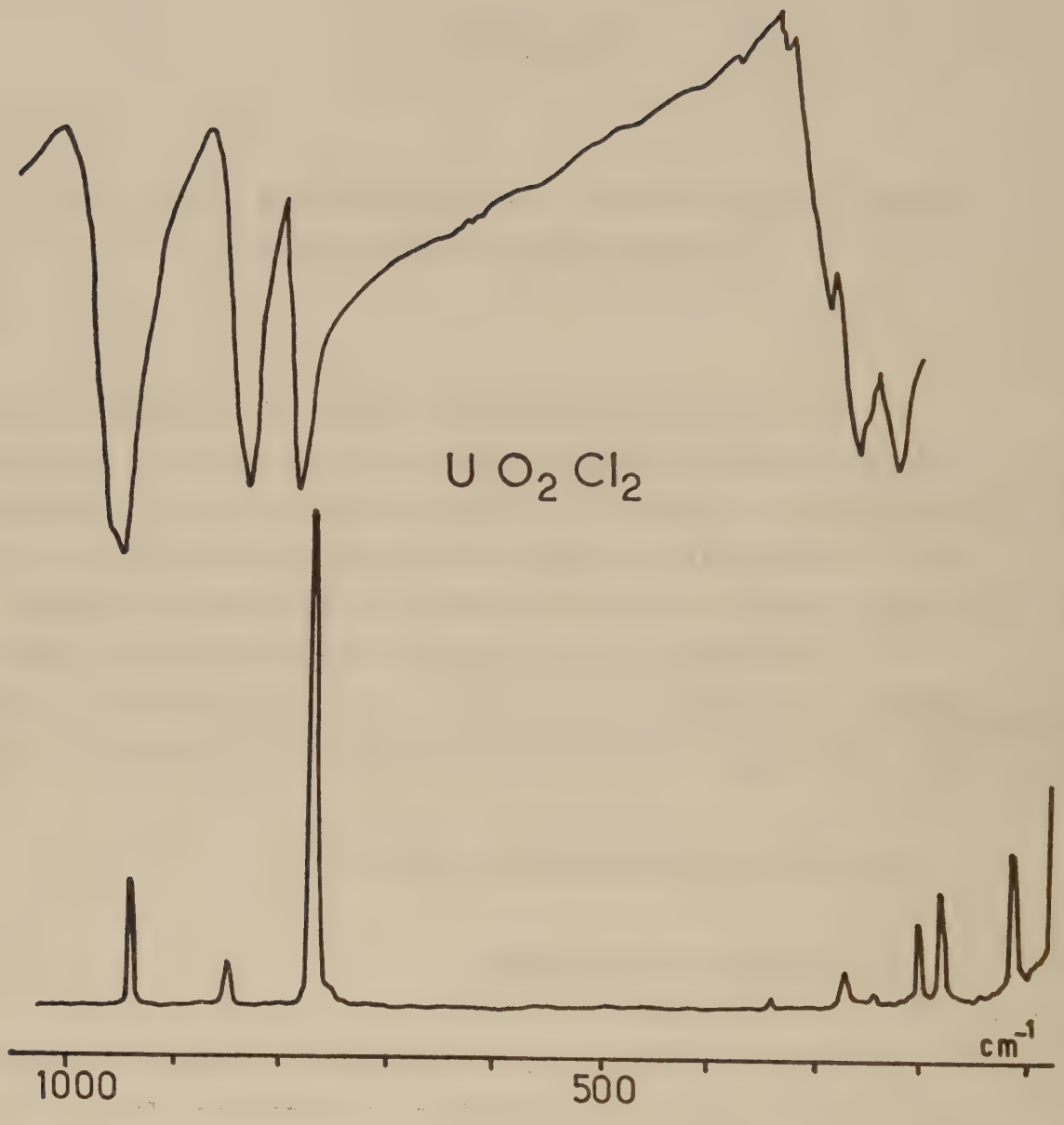


Figure 4

Spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de UO_2Cl_2.

Les spectres des halogénures anhydres ont été rapportés, dans la région des élongations uranyles, par J. LUCAS (15) d'une part, et M. GUEGUIN (16) d'autre part.

Tout récemment (décembre 1975), H. GERDING et Coll. (25) viennent de publier le spectre I. R. jusqu'à 180 cm^{-1}, et le spectre Raman, de UO_2Cl_2 ; ils reprennent nos attributions antérieures : nous avions en effet expliqué le spectre de $U_2O_5Cl_2$, très voisin de celui de UO_2Cl_2, à partir de couplages entre deux groupements uranyles (36).

Cette explication qualitative, à partir d'un motif moléculaire, doit être considérée comme inexacte maintenant que la structure est connue : en effet, le dénombrement des vibrations montre que le couplage externe (couplage de Davydov) est prépondérant par rapport au couplage interne entre deux ions UO_2^{2+} parallèles.

2) Dénombrement des vibrations

a) Rappel des données structurales (24)

UO_2Cl_2 cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace Pnma (D_{2h}^{16}) ou Pn2a (C_{2v}^{9}) avec :

$a = 5,725$ Å ; $b = 8,409$ Å ; $c = 8,720$ Å ; $Z = 4$

La structure a été résolue dans le groupe Pnma : les atomes d'uranium et d'oxygène sont en position particulière 4c, ceux de chlore en position générale.

Les quatre groupements UO_2Cl_2 s'ordonnent en deux chaînes : $\cdots \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!> UO_2 < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > UO_2 < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \cdots$ La différence de longueur des deux liaisons U-O ($U\text{-}O_1 = 1,78$ (2) ; $U\text{-}O_2 = 1,73$ (1)) n'est pas significative dans la limite de 3 σ, mais on constate que O_1 sert de liaison interchaîne, avec $U\text{-}O_1 = 2,52$ Å, ce qui conduit à une coordinence 5 pour l'uranyle. (figure 5).

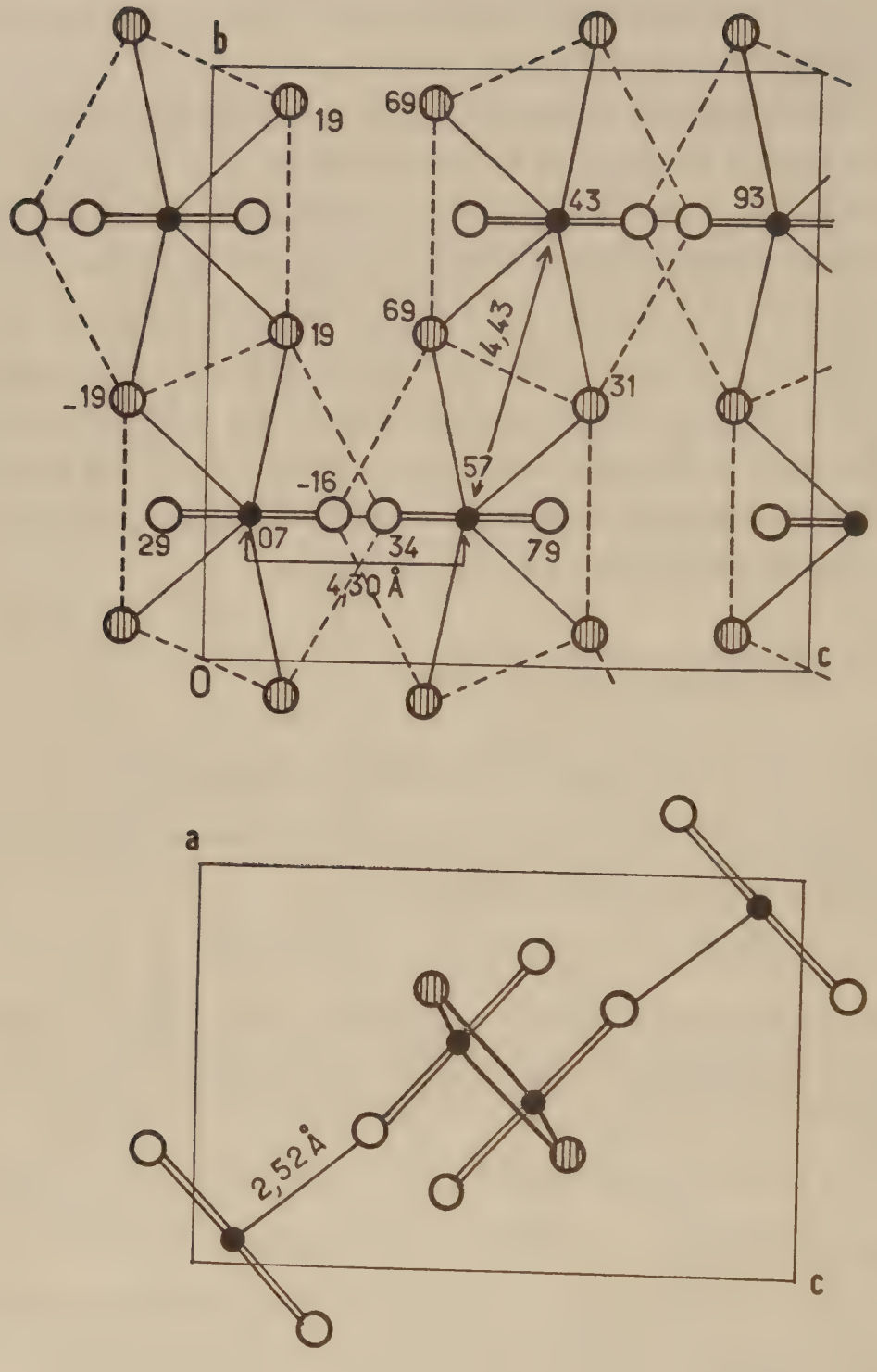


Figure 5

Projections de la structure de UO_2Cl_2 selon (24). Les cotes sont exprimées en fractions de maille multipliées par 100.

b) Dénombrement de l'ensemble des vibrations

Le groupe facteur est D_{2h}, avec quatre motifs par maille ; les atomes d'uranium et d'oxygène sont invariants par rapport au plan σ_{zx} qui les contient.

A partir de ces données, on calcule la répartition des 3 N - 3 = 57 vibrations selon les huit classes de symétrie du groupe D_{2h}, à partir de la relation :

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_k n\chi(K)\chi_i(K)$$

où n est le nombre d'éléments de symétrie de la classe K

h : l'ordre du groupe

$\chi(K)$: le caractère de chaque opération de symétrie (nombre de coordonnées invariantes par application de cette opération)

$\chi_i(K)$: le caractère des éléments du groupe.

Le tableau I-1 donne la répartition pour chaque type d'atome et pour les groupements UO_2^{2+}, ainsi que la répartition totale.

Trois translations d'ensemble de la maille, de type B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} (cf. table des caractères du groupe D_{2h}) doivent être soustraites.

c) Répartition des vibrations internes uranyles

La répartition des vibrations UO_2^{2+} est (tableau I-1)

$$\Gamma_{UO_2^{2+}}^{total} = 6\,A_g + 3\,B_{1g} + 6\,B_{2g} + 3\,B_{3g} + 3\,A_u + 6\,B_{1u} + 3\,B_{2u} + 6\,B_{3u}$$

Pour obtenir les vibrations internes, on doit retrancher les trois translations selon x, y, z et les deux rotations selon des axes perpendiculaires au groupement UO_2^{2+}.

Les translations selon z sont dans le plan de symétrie cristallin σ_{zx} : les vibrations correspondantes restent donc symétriques par rapport à ce plan ; l'examen de la table des caractères du groupe D_{2h} montre qu'elles appartiennent aux classes A_g, B_{2g}, B_{1u} et B_{3u}, et l'on a donc, pour les quatre modes de translation d'ensemble des groupes UO_2^{2+} les uns par rapport aux autres, dans la direction z :

TABLEAU I-1

Dénombrement des vibrations dans le chlorure d'uranyle

D_{2h}	U	O_1	O_2	Cl	UO_2^{2+}	Total	Translations	Total vibrations
A_g	2	2	2	3	6	9		9
B_{1g}	1	1	1	3	3	6		6
B_{2g}	2	2	2	3	6	9		9
B_{3g}	1	1	1	3	3	6		6
A_u	1	1	1	3	3	6		6
B_{1u}	2	2	2	3	6	9	1	8
B_{2u}	1	1	1	3	3	6	1	5
B_{3u}	2	2	2	3	6	9	1	8
Total	12	12	12	24	36	60	3	57

Nombre total de vibrations = 3 N - 3 = (3 x 20) - 3 = 57

$$\Gamma_{Tz} = 1\,A_g + 1\,B_{2g} + 1\,B_{1u} + 1\,B_{3u}$$

Les translations selon x, toujours dans le plan de symétrie, conduisent à la même répartition. Les translations selon y sont hors du plan de symétrie m : elles conduisent donc aux quatre classes antisymétriques par rapport à σ_{xz} :

$$\Gamma_{Ty} = 1\,B_{1g} + 1\,B_{3g} + 1\,A_u + 1\,B_{2u}.$$

La rotation selon l'axe O-U-O est inactive : on doit alors considérer deux axes de rotation perpendiculaires entre eux et perpendiculaires à l'axe O-U-O : l'un est dirigé selon y : par rotation, le motif reste dans le plan σ_{xz} et les modes correspondants sont invariants par rapport à ce plan, soit :

$$\Gamma_{R1} = 1\,A_g + 1\,B_{2g} + 1\,B_{1u} + 1\,B_{3u}$$

La rotation selon l'axe perpendiculaire aux deux précédents est antisymétrique par rapport à σ_{xz}, d'où la répartition :

$$\Gamma_{R2} = 1\,B_{1g} + 1\,B_{3g} + 1\,A_u + 1\,B_{2u}.$$

Le total des vibrations externes est :

$$\Gamma_{ext.\ UO_2^{2+}} = (2+1)\,A_g + (1+1)\,B_{1g} + (2+1)\,B_{2g} + (1+1)\,B_{3g} + (1+1)\,A_u + (2+1)\,B_{1u} + (1+1)\,B_{2u} + (2+1)\,B_{3u}$$

Il reste donc, pour les vibrations internes de l'ion UO_2^{2+} :

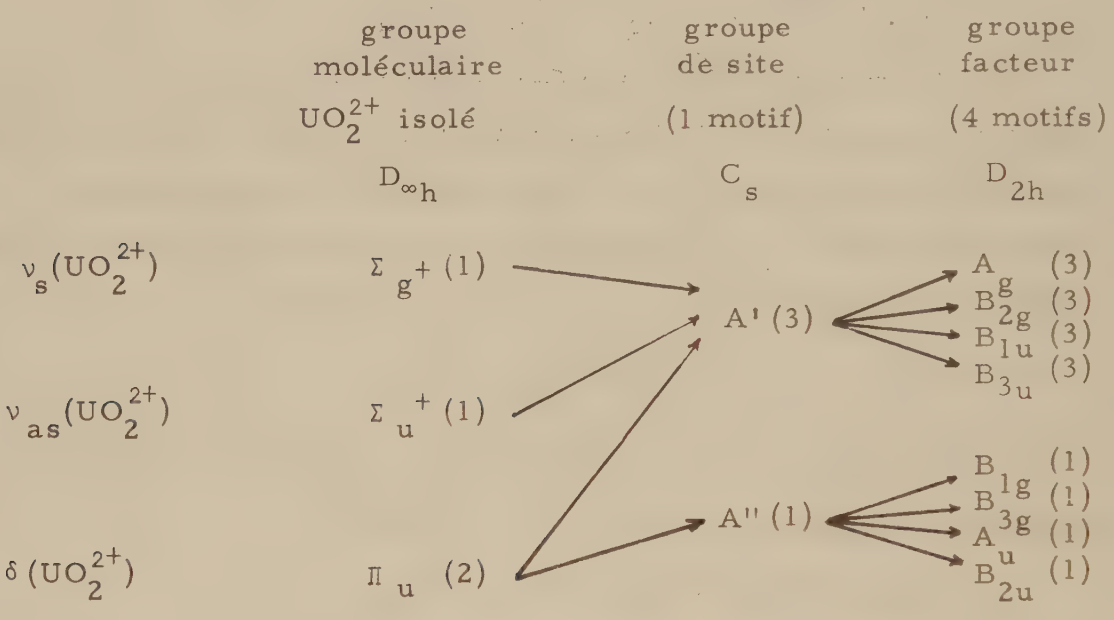
$$\Gamma_{int\ UO_2^{2+}} = 3\,A_g + B_{1g} + 3\,B_{2g} + B_{3g} + A_u + 3\,B_{1u} + B_{2u} + 3\,B_{3u}.$$

d) Répartition des vibrations internes par la méthode des corrélations

Les groupements UO_2^{2+} étant linéaires, le groupe moléculaire est $D_{\infty h}$; ils sont placés dans un plan de symétrie, ce qui conduit à un groupe de site C_s.

Les élongations ν_s et ν_{as}, ainsi que la déformation dans le plan σ_{xz} restent symétriques par rapport au plan du groupe de site Cs, tandis que la déformation $\delta_{UO_2^{2+}}$, perpendiculaire au plan σ_{xz}, sera antisymétrique par rapport au plan du groupe de site. Ensuite, toute vibration symétrique par rapport au plan σ_{xz} dans le groupe de site le restera dans le plan σ_{xz} du groupe facteur, d'où la corrélation :

	groupe moléculaire UO_2^{2+} isolé $D_{\infty h}$	groupe de site (1 motif) C_s	groupe facteur (4 motifs) D_{2h}
$\nu_s(UO_2^{2+})$	Σ_g^+ (1)	A' (3)	A_g (3), B_{2g} (3), B_{1u} (3), B_{3u} (3)
$\nu_{as}(UO_2^{2+})$	Σ_u^+ (1)	A' (3)	A_g (3), B_{2g} (3), B_{1u} (3), B_{3u} (3)
$\delta(UO_2^{2+})$	Π_u (2)	A'' (1)	B_{1g} (1), B_{3g} (1), A_u (1), B_{2u} (1)



On retrouve bien le même nombre de vibrations que par la méthode précédente. De plus, on peut faire une répartition par type de vibrations :

$$\Gamma\nu_s(UO_2^{2+}) = 1\,A_g + 1\,B_{2g} + 1\,B_{1u} + 1\,B_{3u}$$

$$\Gamma\nu_{as}(UO_2^{2+}) = 1\,A_g + 1\,B_{2g} + 1\,B_{1u} + 1\,B_{3u}$$

$$\Gamma\delta\,(UO_2^{2+}) = 1\,A_g + 1\,B_{2g} + 1\,B_{1u} + 1\,B_{3u} + 1\,B_{1g} + 1\,B_{3g} + 1\,A_u + 1\,B_{2u}$$

3) <u>Représentation des vibrations internes UO_2^{2+}</u>

On n'a pas le droit de privilégier le motif $\left|UO_2 \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix} UO_2\right|$ d'une chaîne : en effet, la distance U-U intrachaîne est de 4, 43 Å, tan-

dis que la distance U-U interchaînes n'est que de 4,30 Å. On doit donc considérer les vibrations couplées des quatre groupements uranyles présents dans la maille primitive.

Le dénombrement montre que les vibrations internes restent groupées en quatre blocs :

1 - les vibrations symétriques uranyles : 2 actives en I.R. ("u") et 2 en Raman ("g")

2 - les vibrations antisymétriques uranyles : 2 u + 2 g

3 - les déformations dans le plan σ_{xz} : 2 u + 2 g

4 - les déformations hors du plan σ_{xz} : 2 u + 2 g

Prenons l'exemple 1 : les vibrations de deux uranyles reliés par le centre d'inversion se couplent en phase ou en opposition de phase. Les deux autres uranyles, qui se correspondent également par le centre d'inversion, peuvent être chacun en phase ou en opposition de phase avec l'uranyle correspondant du premier groupe. On obtient ainsi les modes représentés sur la figure 6.

4) Attribution des bandes observées (Tableau I-2)

a) Vibrations symétriques O-U-O

Les deux bandes I.R. 832 et 781 cm^{-1} sont attribuées sans ambiguité aux modes B_{1u} et B_{3u}. L'examen des modes de vibration (figure 6) donne une indication sur leur position relative : on voit en effet que, pour le mode B_{3u}, l'élongation symétrique des deux uranyles conduit à une augmentation de la charge négative sur l'oxygène, de la charge positive sur l'uranium, l'interaction électrostatique entre O_1 et U_2 va donc faciliter cette vibration, contrairement au cas de B_{1u} où l'on aura répulsion : cette interaction est relativement importante (O_1-U_2 = 2,52 Å), ce qui explique l'éclatement de 50 cm^{-1} ; le mode

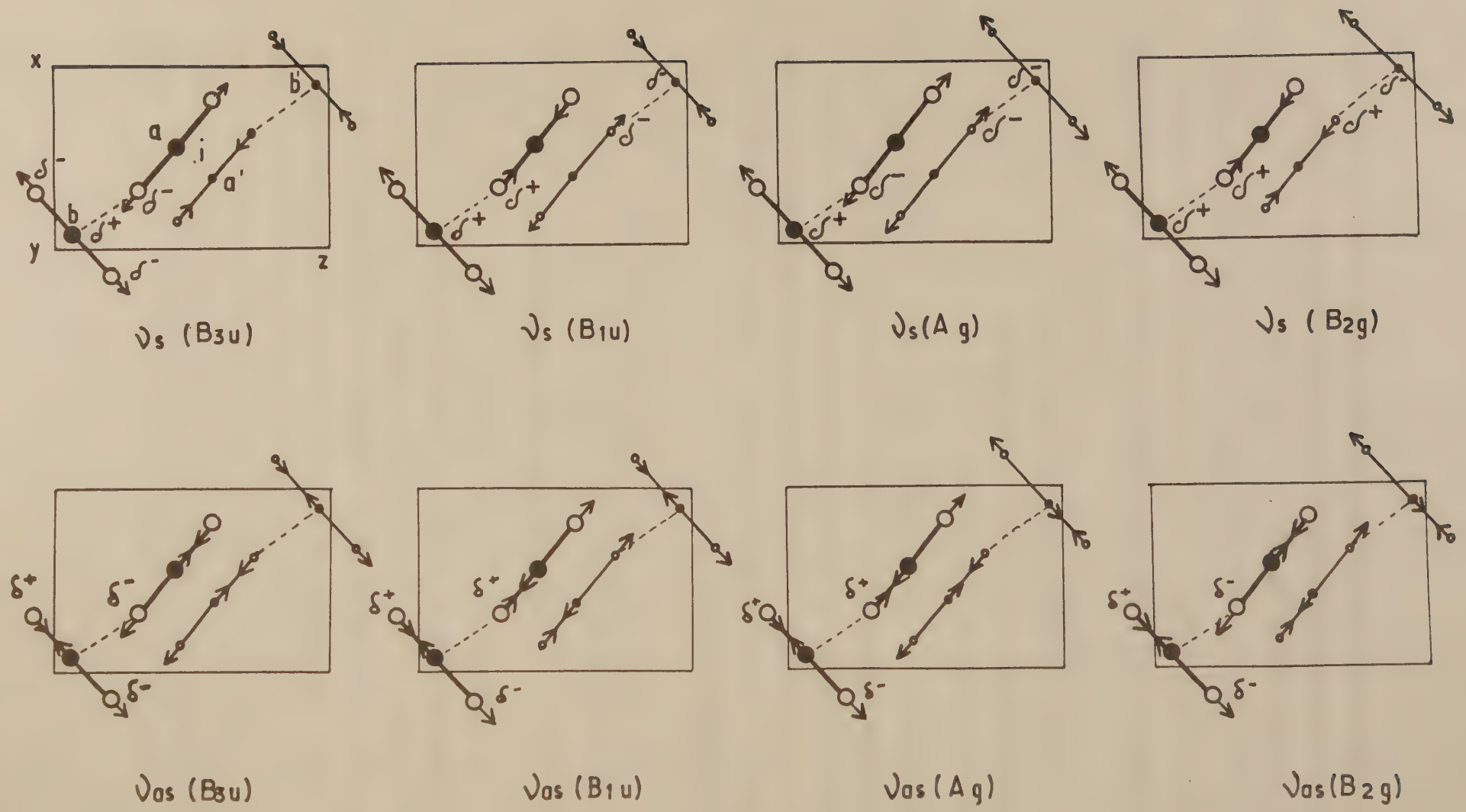


Figure 6

Représentation schématique des modes d'élongation U-O dans le chlorure d'uranyle.

Le symbole δ indique une variation de charge.

B_{3u} demandera moins d'énergie que B_{1u} et correspondra à la bande de plus basse fréquence.

On observe le même phénomène pour les vibrations actives en Raman, le mode A_g devant se trouver à plus basse fréquence : il s'agit d'ailleurs de la raie la plus intense, en excellent accord avec le mode totalement symétrique.

b) Vibrations antisymétriques

Dans ce cas, on voit que le terme d'interaction électrostatique interchaîne est très faible pour les deux vibrations B_{1u} et B_{3u} ; de plus, le terme de couplage entre les deux uranyles de la chaîne reste identique pour ces deux vibrations : les deux fréquences correspondantes doivent rester voisines. En outre, les deux uranyles a et b, comme a' et b', sur la figure 6, sont pratiquement perpendiculaires (leur angle est de 87°) : la composition des vecteurs $\Delta\mu$ conduit à une résultante orientée selon x ou z, mais de même module : les deux bandes I.R. auront la même intensité ; nous attribuons les modes B_{1u} et B_{3u} aux vibrations 946 et 958 cm^{-1}, sans pouvoir en préciser l'ordre.

En ce qui concerne les vibrations actives en Raman, la bande moyenne située à 940 cm^{-1} est attribuée au mode centro-symétrique A_g ; le mode B_{2g} n'apparaît pas : la raie Raman correspondante doit être très faible puisque ce mode non totalement symétrique provient de vibrations O-U-O antisymétriques.

c) Vibrations de basse fréquence

Le mode A_u étant inactif, on attend pour les δ O-U-O trois bandes I.R. et quatre raies Raman que l'on observe effectivement dans le domaine attendu : 200-300 cm^{-1} (37).

Cependant, dans ce domaine, peuvent également apparaître les élongations U-O équatoriales, en raison de la distance 2,52 Å ; celles-ci appartiennent aux modes A_u (inactif), B_{2u}, B_{1g} et B_{3g}, et sont très peu couplées. Une bande I.R. très faible à 320 cm^{-1}, et une

TABLEAU I-2

Spectres de vibration des halogénures d'uranyle anhydres

UO_2Cl_2		UO_2Br_2		Attributions
I. R.	Raman	I. R.	Raman	
958 TF 946 TF		940 935 } TF		} ν as (B_{1u} et B_{3u})
	940 m		940 m	ν as (A_g)
	848 f			ν s (B_{2g})
832 F		805 F		ν s (B_{1u})
781 F		775 F		ν s (B_{3u})
	767 TF		745 TF	ν s (A_g)
	750 tf		760 ep	harmonique ou combinaison
320 tf	340 tf	317 m		νU....O ?
272 f 258 m 200 F		252 F 195 F		δO-U-O (B_{1u}, B_{2u}, B_{3u})
	270 f 255 tf 240 f 197 m			} δO-U-O (B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}) δO-U-O (A_g)
97 F 80,5 F	178 F 105 F	100 (ep)	92 F	νU-X et modes externes

raie Raman très faible également vers 340 cm^{-1} peuvent être attribuées à ces modes. Le spectre I. R. de UO_2Br_2, qui n'est pas isotype (29) de UO_2Cl_2, possède, à 317 cm^{-1}, une raie relativement forte.

Les modes U-Cl se trouvent vers 200 cm^{-1} ou au-dessous dans le cas de liaisons U-Cl terminales. Tous les atomes de chlore étant en pont, les vibrations correspondantes doivent se situer à une fréquence bien inférieure, et nous ne pensons pas pouvoir les attribuer avec certitude.

II - LE CHLORURE DE DIURANYLE

Le chlorure de diuranyle dérive (16) de UO_2Cl_2 par substitution de deux chlores par un oxygène. Son diagramme de diffraction X est identique à celui de UO_2Cl_2, tant en ce qui concerne la position des raies que leur intensité. Son spectre I. R. (Tableau I-3) est également très voisin de celui de UO_2Cl_2 ; il en diffère par l'apparition de deux bandes larges situées vers 470 et 400 cm^{-1}, et d'une bande supplémentaire à 920 cm^{-1} dans la région des vibrations antisymétriques uranyles.

Sa structure n'a pu être résolue, faute de monocristaux : nous nous contenterons de faire une hypothèse structurale tenant compte de données précédentes.

1) Interprétation des bandes supplémentaires

Les bandes situées à 400 et 470 cm^{-1} sont attribuées à des ponts oxygène reliant des uranyles. Le tableau I-4 montre en effet que de telles fréquences apparaissent chaque fois que l'on est en présence de ponts oxygène, hydroxyle ou fluor. Les distances correspondantes montrent que, dans $U_2O_5Cl_2$, la distance $U\text{-}O_{pont}$ doit être comprise entre 2,2 et 2,4 Å.

TABLEAU I-3

Spectres de vibration du chlorure de diuranyle

I. R.	Raman	Attributions
961 ep 949 TF 920 m	943 m 925 tf (diff)	ν_{as} O-U-O
829 F 778 F	852 m 772 TF	ν_{s} O-U-O
470 m(l) 400 m(l)	424 f (diff)	ν U-O pont
256 F 218 m	272 f 250 f 200 f	δ O-U-O
	175 m	ν U-Cl

(l) : large (diff) : diffuse

TABLEAU I-4

Longueurs et fréquences des ponts dans des composés polynucléaires de l'uranyle

Composé	Distance U-atome en pont	Fréquences
$K_5(UO_2)_2F_9$	2,37 (61)	450 - 405 (38)
$Cs\ UO_2\ F_3,\ H_2O$	2,34 (20)	440 - 310 (38)
$\lvert UO_2(OH)_2UO_2\rvert Cl_2,\ 4\ H_2O$	2,35 (17)	400 - 350
$K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4,\ 6\ H_2O$	2,20 - 2,26 ; 2,39	538 - 500 ; 360
$Cs_xUO_3Cl_x$	2,17 - 2,30 (12)	525 - 415
$\lvert UO_2(OH)_2UO_2\rvert (NO_3)_2,\ 4\ H_2O$	2,38	485 - 367
$\beta\ UO_2(OH)_2$	2,27 - 2,32 (9)	520 - 420
$Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8,\ 4\ H_2O$	2,20 - 2,28	500 - 475

La bande I. R. à 920 cm^{-1} présente une fréquence peu différente d'une raie Raman observée pour UO_2Cl_2. On peut expliquer son apparition en raison d'une levée d'interdiction par passage du groupe centrosymétrique Pnma à un groupe de symétrie inférieure.

2) Hypothèses structurales

En raison de l'identité du diagramme de diffraction X, nous retenons l'invariance des positions des atomes d'uranium.

a) Une première possibilité est la substitution statistique de deux chlores par un oxygène, sans modification du groupe spatial, chacune des anciennes positions "Cl" devenant une position "Cl + O +□" avec un taux d'occupation respectif 0, 5 ; 0, 25 ; 0, 25 : on explique ainsi le comportement en diffraction X, mais pas du tout l'apparition de la bande I. R. 920 cm^{-1} ; en outre, on conserverait une distance U-O de 2, 75 Å, incompatible avec les bandes du pont dans le domaine 400-500 cm^{-1}.

b) Un double pont chlore sur deux est remplacé par un pont oxygène linéaire : l'atome d'oxygène serait ainsi placé en 0 0 0 et $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ par exemple ; on n'utilise alors que la moitié des positions particulières du groupe Pnma, ce qui impose un groupe d'espace moins symétrique : on explique ainsi les modifications du spectre infrarouge. La distance $U\text{-}O_{pont}$ ainsi obtenue est alors de 2, 21 Å, à la limite inférieure du domaine que nous avons déterminé. Rien n'indique que le nouveau groupe spatial soit centrosymétrique ; dans ces conditions, la liaison $U\text{-}O_p\text{-}U$ peut se couder, conduisant à une distance $U\text{-}O_p$ plus réaliste, de l'ordre de 2, 3-2, 4 Å, compatible avec les fréquences I. R. de pont : 400 et 470 cm^{-1}.

CHAPITRE II

HYDROXO HALOGENURES HYDRATES BINUCLEAIRES DE L'URANYLE

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié des espèces fortement polymérisées : l'analyse des spectres de vibration de UO_2Cl_2 montre que l'on n'avait pas le droit d'individualiser, dans ce composé, un motif moléculaire quelconque, même en considérant ultérieurement des interactions entre deux ou plusieurs motifs de ce type.

Dans le cas des composés étudiés dans ce chapitre, nous allons, au contraire, nous trouver en présence de groupements moléculaires discrets, entre lesquels les interactions sont extrêmement faibles.

I - ETUDE VIBRATIONNELLE DES HYDROXO HALOGENURES D'URANYLE

Les composés connus sous le nom d'"halogénures basiques d'uranyle", formulés : $UO_2(OH)X$, $2\ H_2O$ (X = Cl, Br), comportent des groupements dimères, comme l'a montré l'étude structurale de M. ABERG (17) ; l'étude de leurs spectres de vibration nous avait conduit, indépendamment, à la même conclusion (18). Récemment, H. GERDING et Coll. (25) ont publié les spectres infrarouge et Raman du chlorure basique, sans donner d'interprétation ; ils ne signalent aucune bande entre 800 et 300 cm^{-1}.

1) Rappel des données structurales

L'hydroxo chlorure d'uranyle hydraté cristallise dans le système monoclinique, $P2_1/n$ (C_{2h}^5), avec :

$a = 17,743$ Å ; $b = 6,136$ Å ; $c = 10,725$ Å ; $\beta = 95°52$

La maille unité contient quatre motifs dimères discrets constitués de deux groupements uranyles parallèles pontés dans leur plan équatorial ; tous les atomes étant en position générale, les deux atomes d'oxygène reliant les uranyles ne sont pas cristallographiquement équivalents ; l'hypothèse retenue comme la plus probable par M. ABERG est celle de la présence d'un double pont (OH). Les uranyles sont entourés, en outre, par un atome de chlore et deux coordinats aquo, et ont ainsi la coordinence 5 (voir figure 1, page 3)

Les motifs, placés en site C_1, ne sont reliés entre eux que par liaisons hydrogène. La distance U-U intramoléculaire est de 3,944 Å, la distance U-U intermoléculaire de 5,5 Å. Les groupements moléculaires ont une symétrie voisine de celle du groupe D_{2h}. La seule déviation provient de la différence des longueurs U-O uranyles, non significative : 1,75 (2) et 1,81 (2) Å.

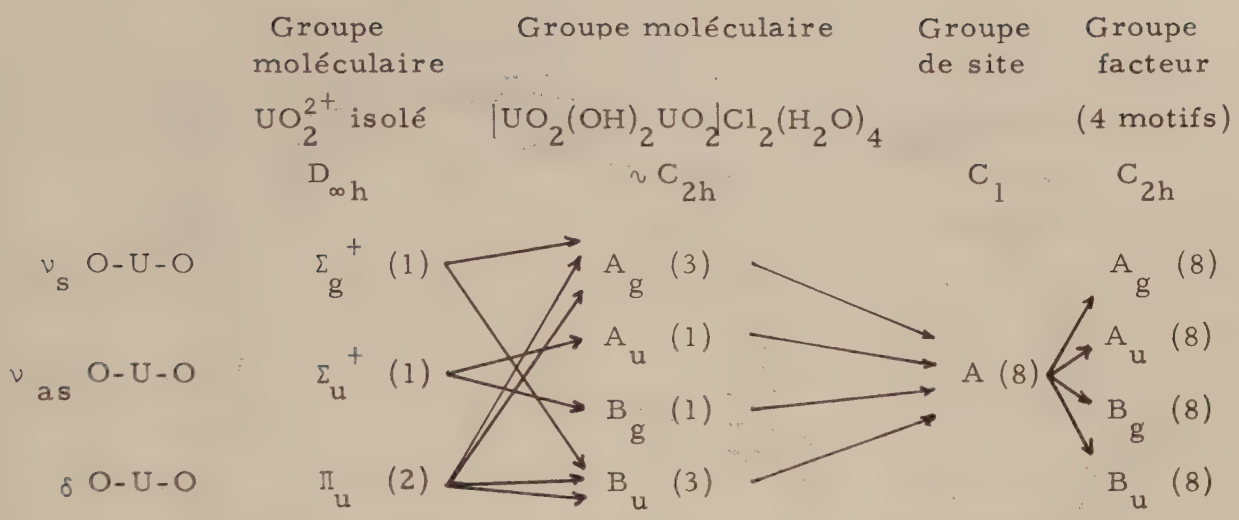
2) Dénombrement des vibrations

Le dénombrement a été effectué par les mêmes méthodes que celles indiquées dans le chapitre précédent. Les résultats sont résumés ci-dessous :

$$\Gamma = 72\,A_g + 71\,A_u + 72\,B_g + 70\,B_u$$

$$\Gamma_{\text{int. } UO_2^{2+}} = 8\,A_g + 8\,A_u + 8\,B_g + 8\,B_u$$

La table de corrélation, pour les vibrations uranyles, s'écrit :



3) Interprétation des spectres

Les spectres infrarouge et Raman de l'hydroxo chlorure d'uranyle sont représentés sur la figure 7 ; les spectres de l'hydroxo-bromure leur sont pratiquement superposables au-dessus de 230 cm^{-1}. Dans le tableau I-5, nous avons rapporté les fréquences de vibration et les attributions proposées pour le chlorure.

a) Vibrations liées aux uranyles

Dans le domaine ν_s, on observe seulement une raie Raman très forte (provenant du mode moléculaire A_g) et une bande I. R. moyenne (B_u), ce qui prouve que le champ cristallin a ici très peu d'influence.

Dans le domaine ν_{as}, on observe un multiplet provenant :
- du dédoublement de A_u sous l'influence du champ du cristal,
- de l'apparition des modes dérivés de B_g (1 A_u + 1 B_u), toujours en raison du couplage entre plusieurs molécules : les éclatements sont très faibles (10 cm^{-1}), l'influence de l'interaction étant simplement de rendre actif le mode ν_{as} (vibration antisymétrique en opposition de phase des deux uranyles). Nous constatons, comme M. KNIDIRI et

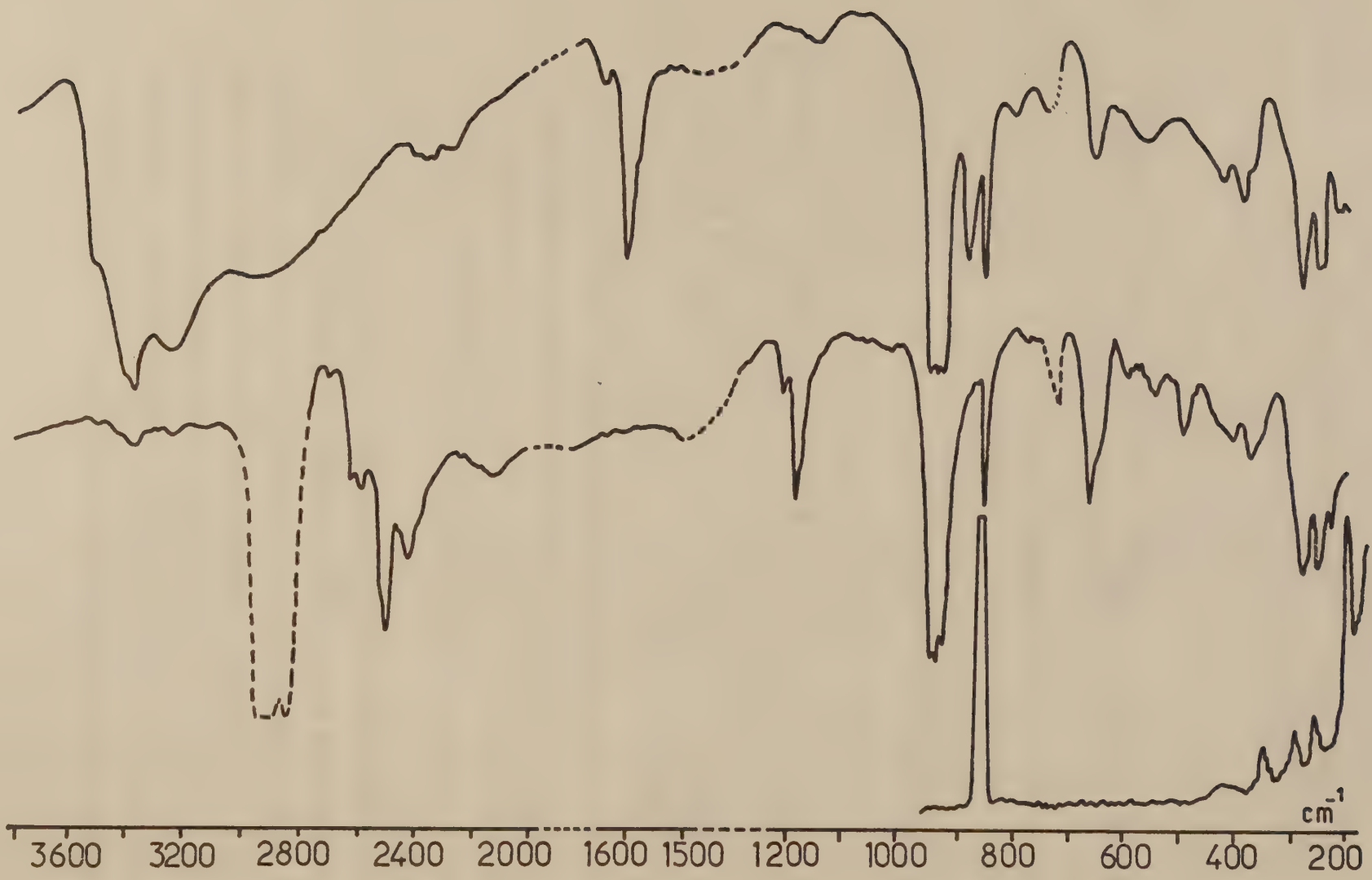


Figure 7

Spectres infrarouge du chlorure de dihydroxo diuranyle hydraté et deutéré et spectre Raman de l'hydrate

TABLEAU I-5

Spectres de vibration du

chlorure de dihydroxo diuranyle hydraté.

$\|UO_2(OD)_2UO_2\|Cl_2, (D_2O)_4$			$\|UO_2(OH)_2UO_2\|Cl_2, (H_2O)_4$			Attributions
I. R.			I. R.		Raman	
2650 2610	m	(1.35)	3565	ep		ν O-H (A_g)
2530	TF	(1.36)	3435	TF		ν O-H (B_u)
2450	m	(1.35)	3320	m(1)		modes H_2O
2150	large	(1.35)	2900	f(tl)		
1210	f	(1.36)	1645	f		
1187	F	(1.35)	1610	F		δ H_2O
1180	f	(1.35)	1590	f		
949	TF		951	TF		νas^+ O-U-O (A_u)
937 930	TF		941 933	TF(1)		νas^- O-U-O (B_g)
850			851	m(a)		νs^- O-U-O (B_u)
					848 TF	νs^+ O-U-O (A_g)
658	m	(1.34)	882	m		δ^- U-O-H (B_u)
640	ep	(1.36)	870	tf ep	870 tf	δ^+ U-O-H (A_g)
			800	tf		rocking H_2O
590	tf	(1.30)	770	tf		wagging H_2O
540	tf	(1.33)	720	tf		
487	m	(1.34)	652	m		γ^+ U-O-H (A_u)
masquée			550	m(1)		γ^- U-O-H (B_g) ou lib. H_2O
400	f	(1.04)	418	f	415 m(1)	ν U-OH (A_g)
366	m	(1.05)	385	m		ν U-OH (B_u)
350	tf	(1.03)	362	f		ν U-OH (B_u)
					347 m	ν U-OH (A_g)
					290 m	$\delta^+ // $ O-U-O (A_g)
280	m		280	m		$\delta^- // $ O-U-O (B_u)
252	m		252	m	254 m	$\delta^- \perp$ O-U-O (A_g)
242	m		245	m		$\delta^+ \perp$ O-U-O (B_u)
225	f		226	f		ν U-Cl et modes de réseau
					192 F	
			147	F		
			98	F		

NGUYEN QUY DAO (38), la sensibilité de ce mode aux interactions intermoléculaires. Nous n'observons pas les raies Raman théoriquement actives dans cette région ; c'est là encore un résultat que nous retrouverons fréquemment.

Dans la région des déformations, on observe également les deux modes actifs en I. R. et les deux modes actifs en Raman pour le motif moléculaire. Nous attribuons la raie Raman (290 cm^{-1}) au mode $\delta^{+}//$ (figure 8) qui entraîne la plus forte interaction électrostatique : cette attribution est en bon accord avec celle qui a été faite par M. KNIDIRI (38) dans le cas de $CsUO_2F_3$, H_2O -qui comporte le motif $|UO_2 \begin{smallmatrix} F \\ F \end{smallmatrix} UO_2|$- sur la base de l'étude des spectres Raman polarisés ; l'autre raie Raman, à 254 cm^{-1} , est alors attribuée à $\delta^{-}\perp$. En infrarouge, nous attribuons la bande 280 cm^{-1} à $\delta^{-}//$ et celle à 245 cm^{-1} à $\delta^{+}\perp$ puisque nous avons constaté, dans le domaine des élongations, que les couplages entre vibrations en phase et en opposition de phase sont faibles. La bande 252 cm^{-1} correspond à la raie Raman 254 cm^{-1} : son apparition dénote la seule intervention, dans ce domaine, du champ du cristal.

b) Elongations U-O dans les ponts hydroxyles

Les quatre vibrations du double pont hydroxyle ($2 A_g + 2 B_u$) doivent se situer dans le domaine 300-500 cm^{-1} (tableau I-4) ; leur déplacement isotopique par deutération doit être de l'ordre de 1,02.

Les deux bandes infrarouge 385 et 362 cm^{-1} sont attribuées aux modes B_u, les deux raies Raman à 347 et environ 415 cm^{-1} aux modes A_g ; à cette dernière fréquence correspond une bande infrarouge faible, dont l'apparition est due à l'effet du cristal.

c) Vibrations hydroxo

- Elongations O-H

Deux modes ν_{O-H} sont attendus dans la région 3300-3600 cm^{-1}

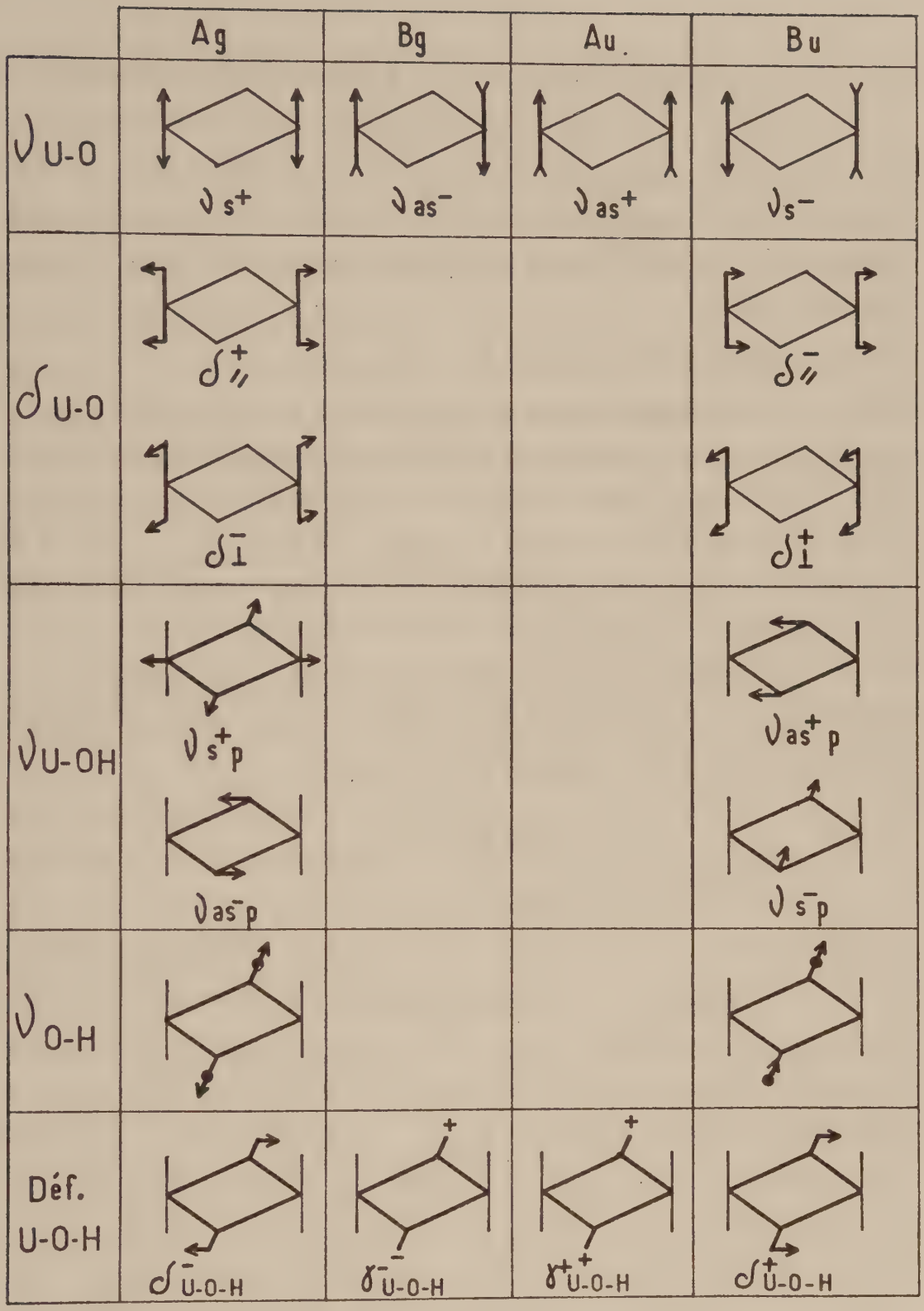


Figure 8

Représentation schématique des principaux modes de vibration du chlorure de dihydroxo diuranyle.

avec un déplacement isotopique de 1, 4 environ : nous attribuons l'épaulement 3565 cm^{-1} au mode d'origine A_g^* qui donne deux composantes actives en I. R. sous l'influence du champ du cristal ; la bande très intense et relativement fine située à 3435 cm^{-1} est alors attribuée au mode B_u. Dans le cas du composé deutéré, on observe l'éclatement de ces bandes.

- Déformations U-O-H

Ces modes conduisent à deux types de vibrations : deux δ_{U-O-H} (A_g et B_u), pour lesquels le déplacement de l'atome d'hydrogène se fait dans le plan moléculaire ou parallèlement à celui-ci, selon l'hybridation de l'atome d'oxygène, et deux γ_{U-O-H} (A_u et B_g) pour lesquels les atomes d'hydrogène se déplacent dans une direction perpendiculaire à ce plan.*

Le déplacement isotopique des modes δ_{U-O-H} (δ_{U-O-D}) est calculé dans l'approximation d'un champ de valence simplifié à partir de l'élément $G^3_{\phi\phi}$ de WILSON DECIUS (39).

$$d_{isotopique} = \frac{G^3_{\phi\phi}(H)}{G^3_{\phi\phi}(D)} = 1,355$$

A. M. DEANE (40) a attribué au mode δ_{U-O-H} des bandes situées dans le domaine 800-1100 cm^{-1} dans les hydroxydes d'uranyle. Il a tracé la droite de corrélation : $\nu_{O-H} = f(\delta_{U-O-H})$ sur laquelle ses données expérimentales se situent avec une bonne précision ; d'après ces résultats nous attendons les modes δ_{U-O-H} vers 850-870 cm^{-1} : la bande moyenne située à 882 cm^{-1} et la bande très faible située à 870 cm^{-1} se retrouvent dans le deutérate à 658 et 640 cm^{-1}, avec des déplacements isotopiques de 1, 34 et 1, 36 : elles sont donc attribuées respectivement à δ^-_{U-O-H} (B_u) et δ^+_{U-O-H} (A_g) ; cette dernière vibration apparaît du reste sur le spectre Raman sous forme d'un épaulement situé à 870 cm^{-1} également. Ces attributions conduisent à un bon accord

*Il faudrait en toute rigueur considérer une symétrie inférieure pour ces modes en raison d'une éventuelle déviation de l'hydrogène par rapport au plan moyen moléculaire.

avec une autre corrélation établie par A. M. DEANE :

$$\delta_{U\text{-}O\text{-}H} = f(\nu_{U\text{-}OH}).$$

Les déformations $\gamma_{U\text{-}O\text{-}H}$ sont attendues à plus basse fréquence puisqu'il s'agit de modes hors du plan moléculaire : la bande large située à 652 cm^{-1}, présentant un déplacement isotopique de 1,34, est attribuée au mode $\gamma^{+}U\text{-}O\text{-}H$ (A_u).

Remarque : Malgré la proximité des fréquences correspondant à $\delta_{U\text{-}O\text{-}D}$ et $\gamma_{U\text{-}O\text{-}H}$ (658 et 652 cm^{-1}), la nette différence de profil des bandes correspondant aux deux types de déformation permet de les distinguer.

d) Vibrations aquo

La bande très faible située vers 800 cm^{-1} peut être attribuée au balancement dans le plan de molécules d'eau, tandis que les bandes à 770 et 720 cm^{-1}, qui présentent par deutération un rapport isotopique de 1,30 et 1,33, proviennent de balancements hors du plan : l'ordre des fréquences et les intensités relatives sont en bon accord avec les données de I. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCHI (41). Nous n'avons pas observé de vibrations $\nu_{U\text{-}OH_2}$, éventuellement masquées par les bandes $\nu_{U\text{-}OH}$ des ponts.

e) Vibrations de basse fréquence

Au-dessous de 200 cm^{-1} apparaitront les modes de réseau et diverses vibrations impliquant les atomes d'halogène ; nous n'avons observé aucune bande présentant un déplacement dans le rapport 1,4 à 1,6 quand on passe du chlorure au bromure, en raison, semble-t-il, de nombreuses superpositions dans ce domaine : seule la bande faible, qui apparaît à 226 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du chlorure, est absente de celui du bromure et doit être attribuée à une élongation $\nu_{U\text{-}Cl}$, que l'on attend du reste dans ce domaine (37).

4) Conclusion

Les "halogénures basiques d'uranyle" sont donc des halogénures de dihydroxo diuranyle et doivent s'écrire :

$$|UO_2\langle^{OH}_{OH}\rangle UO_2|\ X_2,\ 4\ H_2O$$

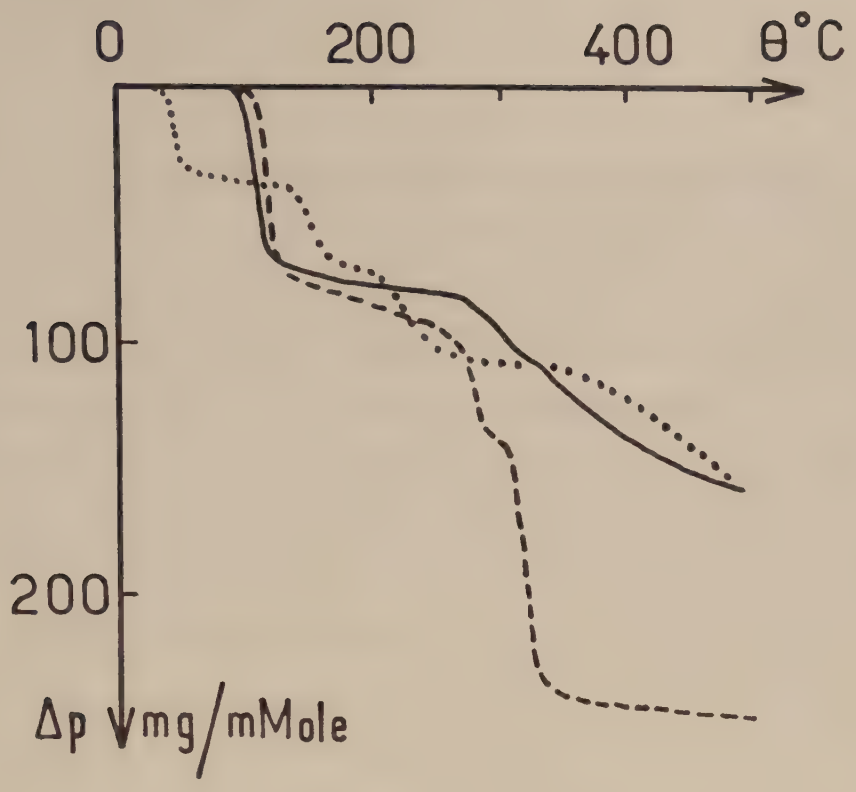
L'effet du champ du cristal est très faible pour ces composés dont les spectres de vibration s'interprètent presque entièrement à partir de la molécule isolée.

L'attribution des diverses vibrations des hydroxo halogénures d'uranyle permet de lever une ambiguité de l'étude structurale qui ne pouvait trancher entre les deux hypothèses : soit un double pont hydroxyle, soit un pont oxygène doublé d'une molécule d'eau. L'observation des vibrations $\delta_{U\text{-}OH}$ et $\gamma_{U\text{-}OH}$ démontre la validité de la première hypothèse qui avait, du reste, été retenue, comme la plus probable, par M. ABERG. (17).

II - EVOLUTION THERMIQUE DES HALOGENURES DE DIHYDROXO DIURANYLE HYDRATES

S. PETERSON (32) a indiqué que le bromure basique d'uranyle perdait son eau d'hydratation vers 100° C. G. PRINS (28) signale que la déshydratation du chlorure effectuée à l'air, avec une vitesse de chauffage de 60 à 360° C/heure, conduit successivement à : $UO_2(OH)Cl\ \ 0,5\ H_2O$, $UO_2(OH)Cl$ et "2 UO_3, HCl".

La figure 9 représente notre thermogramme, obtenu sous courant d'azote sec, avec une vitesse de chauffage de 30° C/heure : le composé -amorphe aux rayons X- qui se forme vers 100° C, doit se formuler, non pas $|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2$, mais $|U_2O_5,\ H_2O|\ Cl_2$, puisque son spectre infrarouge, enregistré dans des conditions où toute réhydratation est exclue, présente une bande intense à 1600 cm^{-1}, décalée à



—— | $UO_2(OH)_2UO_2$| $Cl_2(H_2O)_4$

---- | $UO_2(OH)_2UO_2$| $Br_2(H_2O)_4$

..... $U_2O_5Cl_2$, 6 H_2O

Figure 9

TABLEAU I-6

Principales raies de diffraction X de $|U_2O_5, H_2O|Cl_2$

d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
6,81	100	2,79	2
4,78	20	2,70	10
4,23	10	2,60	30
3,22	30	2,27	40
3,03	10	2,13	10

1200 cm^{-1} pour le deutérate ; en outre, une bande intense à 500 cm^{-1} montre la présence d'oxygène en pont.

Ce résultat s'interprète en admettant la "condensation" du double pont hydroxyle à la température de deshydratation selon :

$$|UO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}UO_2|Cl_2,\ (H_2O)_4 \rightarrow |U_2O_5,\ H_2O|\ Cl_2 + 4\ H_2O$$

Le traitement du chlorure de dihydroxo diuranyle tétrahydraté sous azote, à 200° C, pendant 24 heures, conduit à $|\ U_2O_5,\ H_2O|\ Cl_2$ cristallisé (Tableau I-6)

La décomposition se poursuit (figure 9) avec l'élimination de la molécule d'eau, vers 280° C, pour conduire à $U_2O_5Cl_2$; une hydrolyse partielle, avec perte très lente d'halogène, se manifeste dès 100° C.

III - COMPARAISON DES CHLORURES DE DIHYDROXO DIURANYLE ET DE DIURANYLE

Le chlorure de diuranyle $U_2O_5Cl_2$ s'hydrate selon M. GUEGUIN (16) pour donner l'hexahydrate $U_2O_5Cl_2,\ 6\ H_2O$, dont la deshydratation sous azote sec conduit au tétrahydrate, au dihydrate, puis à $U_2O_5Cl_2$. Nous avons comparé cette série (I) à la série (II) constituée par les hydroxochlorures d'uranyle hydratés et anhydres que nous intercalons dans la première série, compte tenu des compositions :

(I) $U_2O_5Cl_2,\ 6\ H_2O$ $U_2O_5Cl_2,\ 4\ H_2O$ $U_2O_5Cl_2,\ 2\ H_2O$ $U_2O_5Cl_2$

(II) $UO_2(OH)_2UO_2\cdot Cl_2,\ 4\ H_2O$ $|U_2O_5,\ H_2O|Cl_2$ $U_2O_5Cl_2$

Les thermogrammes (figure 9) de ces deux séries les caractérisent et permettent de les différencier ; il n'a pas été possible de passer de l'une à l'autre de ces deux séries qui conduisent au même terme ultime : $U_2O_5Cl_2$. Tandis que l'hexahydrate de la série I possè-

un diagramme X caractéristique, les tétrahydrates de la série I et de la série II présentent un diagramme X commun ; les spectres I. R. de ces trois composés sont extrêmement voisins ; la présence des bandes δ_{U-OH} et γ_{U-OH} leur impose une formulation de dihydroxo diuranyle ; ainsi $U_2O_5Cl_2$, 4 H_2O s'écrirait : $|UO_2(OH)_2\ UO_2|\ Cl_2$, 3 H_2O. Le dihydrate de la série I présente le même spectre infrarouge que $|\ U_2O_5,\ H_2O|Cl_2$ de la série II et se formulerait : $|\ U_2O_5,\ H_2O|Cl_2,\ H_2O$. Dans ces deux séries, les composés qui ne diffèrent que d'une molécule H_2O, apparaissent comme structuralement très voisins.

D E U X I E M E P A R T I E

PREPARATION, PROPRIETES, ETUDE VIBRATIONNELLE ET STRUCTURALE DE NOUVEAUX NITRATO COMPLEXES BINUCLEAIRES DE L'URANYLE

Dans ses complexes monodentates -halogéno, oxo ou hydroxo-, l'uranyle présente le plus souvent la coordinence 5 ; dans ses complexes avec des groupements nitrato, ces derniers sont le plus souvent bidentates et l'uranyle y possède normalement la coordinence 6. On pouvait donc attendre, pour des nitrato complexes polynucléaires, un comportement différent de celui des halogéno complexes polynucléaires. C'est pourquoi nous avons cherché à préparer de tels composés : nous avons isolé, pour la première fois, le nitrate de dihydroxo diuranyle hydraté, dont nous avons résolu la structure, et les nitrato complexes alcalins de dihydroxo diuranyle qu'ils forment par interaction avec les nitrates alcalins.

CHAPITRE I

LE NITRATE DE DIHYDROXO DIURANYLE TETRAHYDRATE : préparation, étude vibrationnelle et évolution thermique.

J. L. WOODHEAD (42) a préparé un composé auquel il attribue la formule hexamère $|(UO_2)_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}H_2|(NO_3)_2, \sim 6\ H_2O$, dans lequel les nitrates sont à l'état ionique ; sa décomposition thermique conduit à un mélange de nitrate d'uranyle, d'hydroxyde d'uranyle et d'une phase inconnue à laquelle il attribue, par différence, la composition : $(UO_2)_2(OH)_2(NO_3)_2, 4\ H_2O$, et dont il donne les raies de diffraction X les plus intenses.

Nous avons préparé le premier nitrate complexe binucléaire de l'uranyle (43) que nous dénommons "nitrate de dihydroxo diuranyle tétrahydraté" et que nous écrivons : $|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2, (H_2O)_4$, formulation qui sera justifiée par l'étude vibrationnelle et thermogravimétrique.

I - PREPARATION

Le nitrate de dihydroxo diuranyle est préparé par réaction entre le nitrate d'uranyle hexahydraté et l'hydroxyde d'uranyle, selon :

$$UO_2(NO_3)_2, 6\ H_2O + \beta\ UO_2(OH)_2 \rightarrow |(UO_2)(OH)_2(UO_2)|(NO_3)_2, 4\ H_2O + 2\ H_2O$$

Environ 1 gramme du mélange des deux constituants est broyé, puis chauffé pendant quelques heures, entre 60 et 65° C, dans un vase clos d'un volume d'environ 8 ml : la masse obtenue après refroidissement

TABLEAU II-1

Distances réticulaires calculées et observées

de $|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4, 4H_2O$.

hkl	d_{calc}	d_{obs}	I/Io
001	9,176	9,21	35
100	7,965	7,97	22
$0\bar{1}1$	7,637	7,67	3
$1\bar{1}0$	6,583	6,61	10
$11\bar{1}$	5,548	5,55	52
$1\bar{1}\bar{1}$	5,529	5,23	100
101	5,185	5,17	ep
011	5,031	5,04	ep
110	4,917	4,92	ep
$01\bar{2}$	4,904	4,91	43
$10\bar{2}$	4,759	4,77	7
$11\bar{2}$	4,594	4,59	5
$02\bar{1}$	4,251	4.24	7
$20\bar{1}$	4,233		
$2\bar{1}0$	4,041	4,03	30
$1\bar{2}1$	4,004	4,00	ep
020	3,898	3,893	25
$1\bar{1}2$	3,854	3,867	ep
$20\bar{2}$	3,718	3,723	75
$1\bar{1}\bar{2}$	3,680	3,693	ep
$21\bar{1}$	3,550	3,556	ep
$2\bar{1}1$	3,513	3,487	ep
102	3,484	3,477	35
$12\bar{2}$	3,460	3,461	33
$1\bar{2}2$	3,426	3,424	22
$0\bar{1}3$	3,337	3,334	15
$10\bar{3}$	3,262	3,262	7
201	3,261		
120	3,164	3,153	10
021	3,161		
$2\bar{2}1$	3,148		
$0\bar{2}3$	3,077	3,064	7
003	3,059		
$12\bar{3}$	3,002	2,992	3
$1\bar{1}3$	2,827	2,826	3
$03\bar{2}$	2,790	2,788	ep
$22\bar{2}$	2,774	2,771	17
112	2,770		
$3\bar{1}0$	2,764	2,761	ep
$22\bar{1}$	2,713	2,708	10
$1\bar{3}2$	2,712		

à l'air est retraitée plusieurs fois de façon identique.

Analyse : (dp = perte de poids en cours de réaction)

U trouvé : 61,66 % N trouvé : 3,76 % soit N/U = 1,04

U calculé : 61,82 % N calculé : 3,64 %

OH^-/UO_2^{2+} = 1 ± 0,1 dp % trouvé : 4,62 calculé : 4,46

H_2O(hydratation)/UO_2^{2+} ≃ 4 (par thermogravimétrie) (th = 4)

H_2O(total)/UO_2^{2+} = 5,04 (dosage gravimétrique) (th = 5)

Aucune autre phase de condensation plus élevée de l'uranyle n'a pu être mise en évidence par cette méthode.

Le nitrate de dihydroxo diuranyle hydraté est jaune vert, fluorescent ; sa solution aqueuse est jaune vif et présente une absorption intense vers 4200-4270 Å. Il est insoluble dans l'éther, contrairement au nitrate d'uranyle hydraté. Il est caractérisé par son diagramme de diffraction X (Tableau II-1) qui montre qu'il s'agit bien de la phase originale entrevue par J. L. WOODHEAD (42).

Le nitrate de dihydroxo diuranyle peut également être obtenu par évaporation sous vide, vers 50° C, d'une dissolution d'oxyde d'UO_3 amorphe dans une solution aqueuse de nitrate d'uranyle en excès ; ce dernier est ensuite éliminé par lavage à l'éther. Le produit de réaction, toujours souillé de traces d'hydroxyde d'uranyle, se présente sous forme de petits cristaux dentritiques extrêmement fragiles, qui ne sont donc pas utilisables en vue d'une étude structurale par diffraction X. Ce procédé, appliqué au-dessous de 35° C, conduit, selon R.S. ONDREJCIN et T. P. GARRET (44), au composé $UO_2(OH)NO_3$, 4 H_2O ; son diagramme de diffraction X diffère totalement de celui du nitrate de dihydroxo diuranyle.

II - SPECTRES DE VIBRATION

L'étude des spectres de vibration devait nous permettre de déterminer la nature des groupements NO_3 -ions nitrates ou coordi-

TABLEAU II 2

Spectres de vibration des nitrates de dihydroxo diuranyle.

$DUN_{(h)} \cdot 4 H_2O$		$DUN_{(d)} \cdot 4 D_2O$	$DUN_{(h)} \cdot 3H_2O$	$DUN_{(d)} \cdot 3 D_2O$	$DUN_{(h)}$ anhydre	Attributions
I. R.	Raman	I. R.	I. R.	I. R.	I. R.	
3560 ep 3520 F 3470 F 3400 ep		2660 f (1.34) 2600 F (1.35) 2565 F (1.41) 2420 ep	3510 F 3460 F	2670 f 2590 F 2550 F	∿ 3460 F (tl)	νO-H et νO-D
∿ 3100 (l)		2320 m(l) (1.33)		2280 F(l)		νOH_2 et νOD_2
2730 tf 2680 tf 2550 tf 2350 tf 2060 tf 1785 tf 1730 f(l) non visible		1783 f 1745 f 1610 tf	2500 tf non visible	1788 tf 1755 tf 1610 tf	1590 tf	$\nu as^+ + (\nu_2 + \nu_3)\ NO_3$ $\nu as^+ + (\nu_2 + \nu_5)\ NO_3$ $\nu_2 + \nu_4\ NO_3$ $\nu_4 + \nu_6\ NO_3$ $2\nu_2\ NO_3$ $(\nu_2 + \nu_3)\ NO_3$ $(\nu_2 + \nu_5)\ NO_3$ $2\nu_6\ NO_3$
1625 F		1192 F (1.36)	1650 ep 1622 F	1210 f 1188 F		δH-O-H et δD-O-D
1525 TF(l) 1292 TF(l) 1080 tf 1041 m 1034 m	1040 m 1032 m	1528 TF 1290 TF 1040 m 1032 m	1542 TF 1510 F 1322 TF 1285 TF 1050 m 1032 m	1545 TF 1515 F 1322 TF 1282 TF 1048 f 1032 m	1560 TF(l) 1270 TF(l) 1025 m	$\nu 4\ NO_3$ $\nu 1\ NO_3$ $\nu 2\ NO_3$

$DUN_{(h)} \cdot 4\,H_2O$		$DUN_{(d)} \cdot 4\,D_2O$	$DUN_{(h)} \cdot 3\,H_2O$	$DUN_{(d)} \cdot 3\,D_2O$	$DUN_{(h)}$ anhydre	Attributions
I. R.	Raman	I. R.	I. R.	I. R.	I. R.	
951 TF 934 F 857 m	945 ttf 925 ttf 866 F 857 TF	947 TF (1.004) 930 F (1.004) 875 tf 857 m	957 TF 933 TF 859 m	950 TF 930 TF 858 m	960 TF(l) 920 ep	ν as$^+$ O-U-O ν as$^-$ O-U-O ν s$^+$ O-U-O ν s$^-$ O-U-O
871 m 822 m	 820 m	650 m (1.34) 612 m (1.34)	882 m 845 m	652 m (1.35) 622 m (1.36)		δ U-O-H et δ U-O-D
807 m 802 f 755 tf 749 m 680 tf(l)	 752 m	808 f 802 m 755 tf 750 m	808 m 803 f 758 tf 752 m	805 m 757 tf 750 m	790 F 755 m	ν 6 NO_3 ν 3 NO_3 ν 5 NO_3
612 m(l) 570 tf(l)		500 m (1.22)	625 m(l)	515 m(l) (1.21)		libration H_2O ou γ U-O-H
485 tf(l) 430 m 367 m	 350 f	461 m (1.05) 415 m (1.04) 352 m (1.05)	450 m(tl) 365 m	470 m 400 f 355 m	480 F(l) 405 F(l)	élongations ν U-OH pont
275 m 257 TF	272 tf 252 tf 245 tf	260 TF	275 f 255 TF	270 f 257 TF	253 F	δ O-U-O
non enregistré	160 m 138 F 108 f 33 m	non enregistré				

$DUN_{(h)} = |UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2$ $\qquad$ $DUN_{(d)} = |UO_2(OD)_2UO_2|(NO_3)_2$

TF : très forte ; F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; tf : très faible ; ep : épaulement ; (l) : large ; (tl) : très large

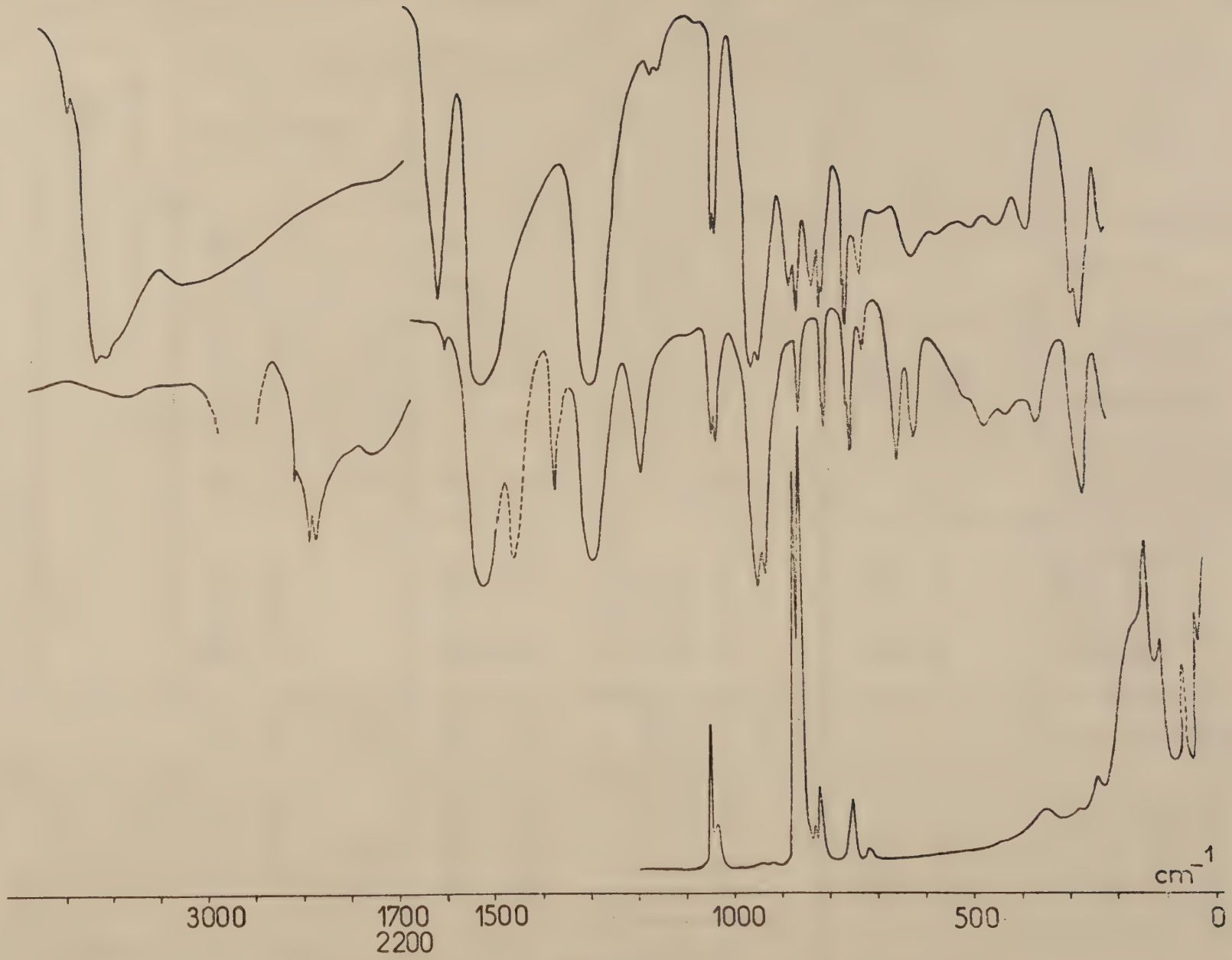


Figure 10

Spectres infrarouge des nitrates de dihydroxo diuranyle hydraté et deutéré et spectre Raman de l'hydrate

nats nitrato mono ou bidentates-, de distinguer les ponts (OH) et les molécules H_2O, enfin de montrer l'interaction entre les groupements uranyles.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés (figure 10) entre 200 et 4000 cm^{-1}. Les échantillons, dispersés dans du Nujol ou du Kelf-Oil, étaient placés entre des lames d'iodure de césium protégées par un film de polystyrène obtenu par évaporation d'une solution benzénique de cette substance : en effet, le nitrate de dihydroxo diuranyle est très réactif, et nous avons observé des interactions très rapides avec les lames de CsI ; d'un autre côté, l'emploi de lames de KRS5 conduit à un échauffement tel que l'on observe la deshydratation du produit au cours de l'enregistrement. Les résultats obtenus et les attributions proposées sont rassemblés dans le Tableau II-2.

Comme dans le cas du chlorure de dihydroxo diuranyle, les spectres de vibration s'interprètent bien en admettant l'existence de motifs moléculaires isolés, qui sera du reste justifiée lors de l'étude structurale.

1) Vibrations liées aux groupements nitrato

L'absence de bandes situées vers 1400 cm^{-1} montre qu'il n'existe pas, dans ce composé, d'ions NO_3^- ; par contre, les bandes situées à 1525, 1292, 1041, 1034, 807, 802, 755 et 749 cm^{-1} ont déjà été observées dans divers complexes du nitrate d'uranyle (45) (46) : elles sont caractéristiques (45) de groupements nitrato de symétrie C_{2v} coordinés aux groupements uranyles. Cette mise en évidence, par spectroscopie infrarouge, de groupements nitrato a, du reste, été confirmée par les études structurales de $RbUO_2(NO_3)_3$ (47) et de $UO_2(NO_3)_2$, 2 H_2O (7), dans lesquels les groupements nitrato sont bidentates.

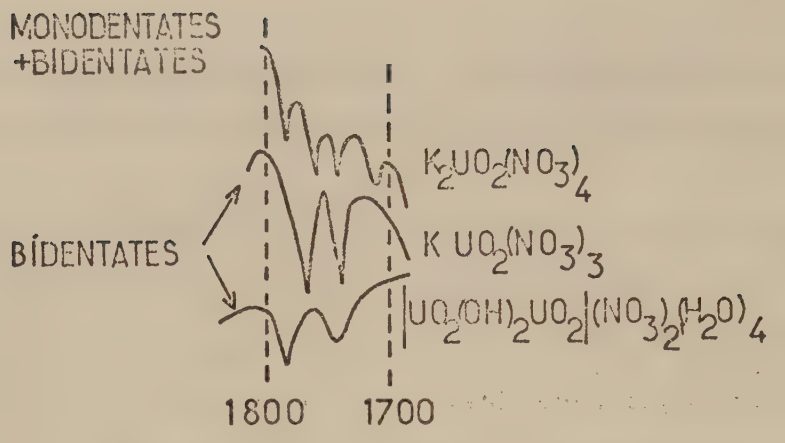


Figure 11 - Vibrations nitrato dans la région des bandes de combinaison

TABLEAU II-3

Fréquences de combinaisons $\nu_2 + \nu_5$ et $\nu_2 + \nu_3$ et valeur de Δ pour des complexes nitrato bidentates de l'uranyle

Composé	$\nu_2 + \nu_5$	$\nu_2 + \nu_3$	Réf.	Δ	Valeur de NO_3/UO_3
$(NH_4)UO_2(NO_3)_3$	1724	1754	(62)	30	
$K\ UO_2(NO_3)_3$	1737	1768		31	
$Rb\ UO_2(NO_3)_3$	1727	1761	(62)(45)	34	$\frac{NO_3}{UO_2} = 3$
$Cs\ UO_2(NO_3)_3$	1724	1756	(62)	32	
$(C_2H_5)_4N\ UO_2(NO_3)_3$	1724	1751	(62)	27	
$UO_2(NO_3)_2\ 3\ H_2O$	1739	1779	(45)	40	
$UO_2(NO_3)_2\ 2\ H_2O$	1733 (1730)	1783 (1767)	(45) (62)	50 (37)	$\frac{NO_3}{UO_2} = 2$
$(TBP)_2UO_2(NO_3)_2$	1732	1778	(63)	46	
$\|(C_6H_5)_3(PO)\|_2UO_2(NO_3)_2$	1730	1780	(62)	50	
$U_2O_4(OH)_2(NO_3)_2\ 4\ H_2O$	1730	1785		55	$\frac{NO_3}{UO_2} = 1$

Selon A. B. P. LEVER (48), "la différence Δ entre les combinaisons ($\nu_2 + \nu_3$) et ($\nu_2 + \nu_5$) -selon la notation de B. M. GATEHOUSE (45)- est généralement plus élevée pour la coordination bidentate que pour la coordination monodentate". Le tableau II-3 donne des valeurs de fréquences relatives à divers composés de l'uranyle : la valeur de Δ observée pour le nitrate de dihydroxo diuranyle montre que ce dernier comporte des groupements nitrato bidentates. Le complexe $K_2UO_2(NO_3)_4$ possède des groupements mono et bidentates (47), tandis que le complexe $KUO_2(NO_3)_3$, comme $Rb(UO_2)(NO_3)_3$, ne présente que des groupements bidentates ; ainsi, l'uranyle garde, dans ces deux cas, la coordinence 6. La figure 11 compare leurs spectres infrarouge, dans la région des bandes de combinaison, avec celui du nitrate de dihydroxo diuranyle ; pour ce dernier, tous les groupements nitrato sont donc bidentates.

2) Vibrations liées aux groupements aquo et hydroxo

Nous avons comparé le spectre infrarouge du nitrate de dihydroxo diuranyle hydraté à celui du deutérate correspondant.

Les bandes situées à 3100 et 1625 cm^{-1} dans l'hydrate se déplacent par deutération à 2320 et 1192 cm^{-1} : elles sont attribuées, sans ambiguité, aux molécules H_2O et D_2O. Les bandes aigues situées à 3560, 3520 et 3470 cm^{-1} descendent, par deutération, à 2660, 2600 et 2565 cm^{-1} : elles caractérisent des élongations ν_{O-H} et ν_{O-D}.

L'hydrate présente deux bandes étroites de même profil et de même intensité, à 871 et 822 cm^{-1}, qui se retrouvent, dans le deutérate, à 650 et 612 cm^{-1}, avec un déplacement isotopique de 1,34 : nous les attribuons, comme dans le cas des halogénures de dihydroxo diuranyle, à des déformations δ_{U-O-H} et δ_{U-O-D}. Les valeurs des fréquences δ_{U-O-H} et ν_{O-H} sont encore en excellent accord avec la courbe de corrélation de A. M. DEANE (40).

La bande très large, située à 612 cm^{-1} dans l'hydrate, se déplace, par deutération, à 500 cm^{-1}, avec un rapport isotopique de 1,22 : elle peut être attribuée, soit à un mode γ_{U-O-H}, soit à une libration de la molécule d'eau. Remarquons que la présence, à la même fréquence de 612 cm^{-1}, d'une bande large dans l'hydrate et d'une bande étroite dans le deutérate est purement fortuite.

Les vibrations situées dans le domaine 350-480 cm^{-1} présentant un déplacement isotopique de 1,05, sont attribuées aux élongations ν_{U-OH} de ponts hydroxyles.

L'observation des bandes d'absorption infrarouge : ν_{O-H}, γ_{U-O-H}, δ_{U-O-H} et ν_{U-OH} met en évidence, dans le nitrate de dihydroxo diuranyle tétrahydraté, le motif dimère $|UO_2(OH)_2UO_2|^{2+}$ qui était présent dans le chlorure de dihydroxo diuranyle.

3) Vibrations liées aux groupements uranyles

On observe le dédoublement des fréquences caractéristiques de l'ion UO_2^{2+} en raison du couplage entre deux groupements uranyles. Les deux bandes I. R. très fortes, à 951 et 934 cm^{-1}, sont attribuées à ν_{as}^{+} (vibration antisymétrique en phase) et ν_{as}^{-} ; il leur correspond deux raies Raman très faibles. Les raies Raman très intenses, à 866 et 857 cm^{-1} sont attribuées à ν_{s}^{+} et ν_{s}^{-} ; à cette dernière correspond une bande I. R. moyenne.

Ces observations impliquent que le groupe ponctuel, ou le site du motif $|UO_2(OH)_2UO_2|$, est dépourvu de centre d'inversion ; ce résultat est en bon accord avec l'existence, en infrarouge, des deux bandes moyennes δ_{U-O-H} situées à 871 et 822 cm^{-1}.

On doit s'attendre également, pour le groupement dihydroxo diuranyle, au dédoublement de la déformation δ_{O-U-O} de l'uranyle : on observe effectivement, en infrarouge, des bandes intenses à 275

et 257 cm^{-1}, en Raman des raies faibles à 272 et 245-252 cm^{-1} ; à ces bandes peuvent toutefois se superposer des fréquences ν_{U-O_2NO} attendues également dans cette région du spectre (37).

III - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

La courbe thermogravimétrique de $|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2, 4\,H_2O$ présente des inflexions mal définies, même avec une montée en température très lente (5 à 10° C/heure), et sous vide. On observe néanmoins, vers 360° C, un palier pour lequel dp = 175 mg/mmole. Le composé amorphe alors isolé, comme le montre l'analyse, est "l'hémihydrate" $U_2O_5(OH)_2$ (dp calculé : 180 mg/mmole).

La méthode des points d'équilibre (figure 12) -ou chauffage isotherme- a permis d'isoler, sous vide, entre 30 et 60° C, le trihydrate dont le spectre infrarouge (Tableau II-2, figure 13) et le diagramme de rayons X sont extrêmement voisins de ceux du tétrahydrate : la molécule d'eau ainsi perdue ne participe donc pas à l'édifice cristallin ; elle est, du reste, lentement éliminée à température ambiante, sous vide phosphorique, et doit être considérée comme zéolithique. Les deux groupements uranyles ne peuvent donc pas posséder le même environnement, en excellent accord avec les résultats de l'étude infrarouge et Raman. Le trihydrate redonne le tétrahydrate de départ par exposition à l'air.

Entre 65 et 85° C, on obtient, par perte totale de $4\,H_2O$, le nitrate de dihydroxo diuranyle anhydre $|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2$. Ce composé jaune orangé est amorphe aux rayons X ; il se rehydrate facilement pour redonner, sans intermédiaire, le tétrahydrate. Son spectre I. R., qui ne présente plus les bandes H_2O, met en évidence les groupements nitrato et hydroxyle (figure 13, Tableau II-2).

La thermolyse du nitrate anhydre, à diverses températures fixes comprises entre 90° et 320° C, conduit, pour chaque température,

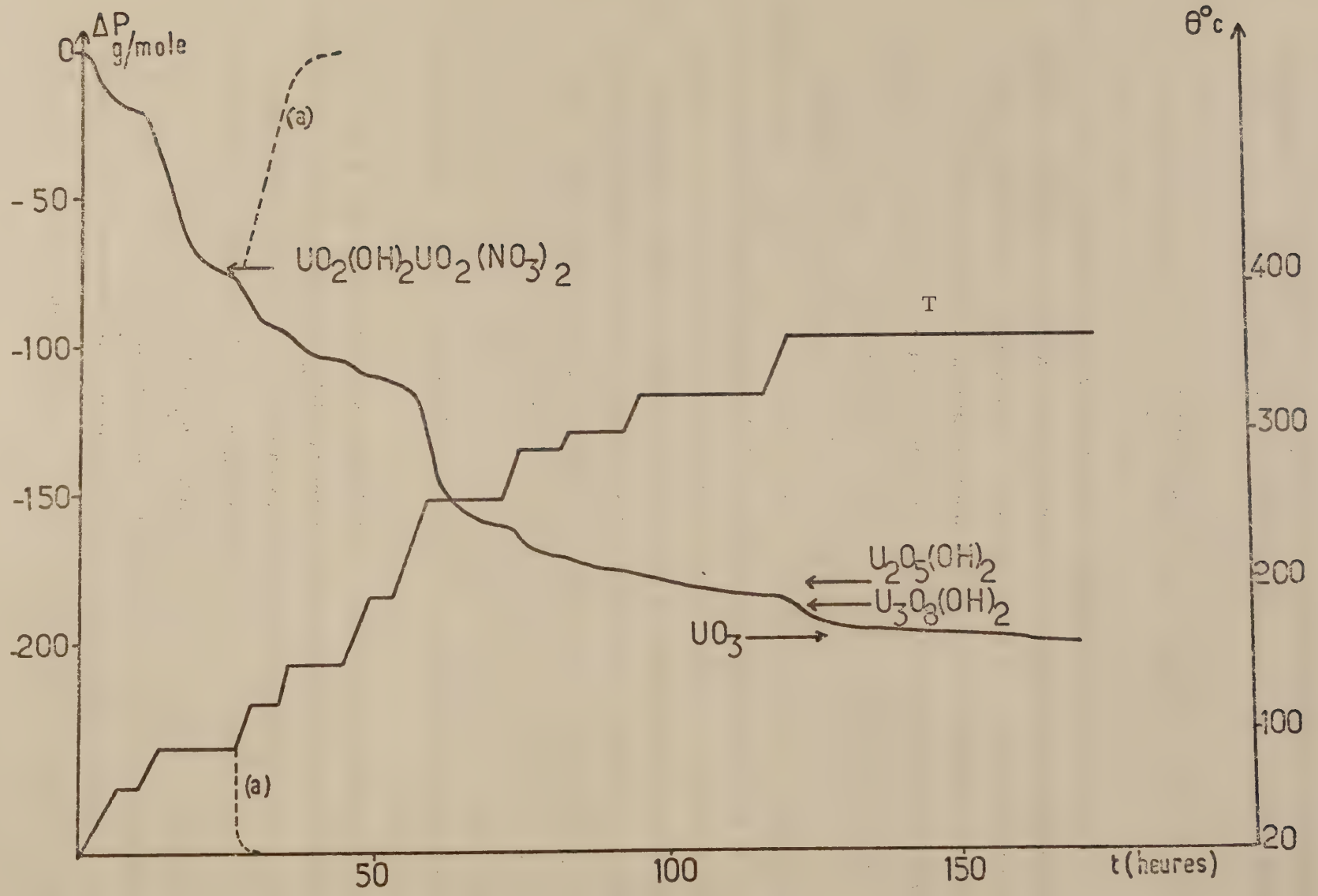


Figure 12

Evolution thermique du nitrate de dihydroxo diuranyle par la méthode des paliers d'équilibre.
T = programme de température a = courbe de réhydratation

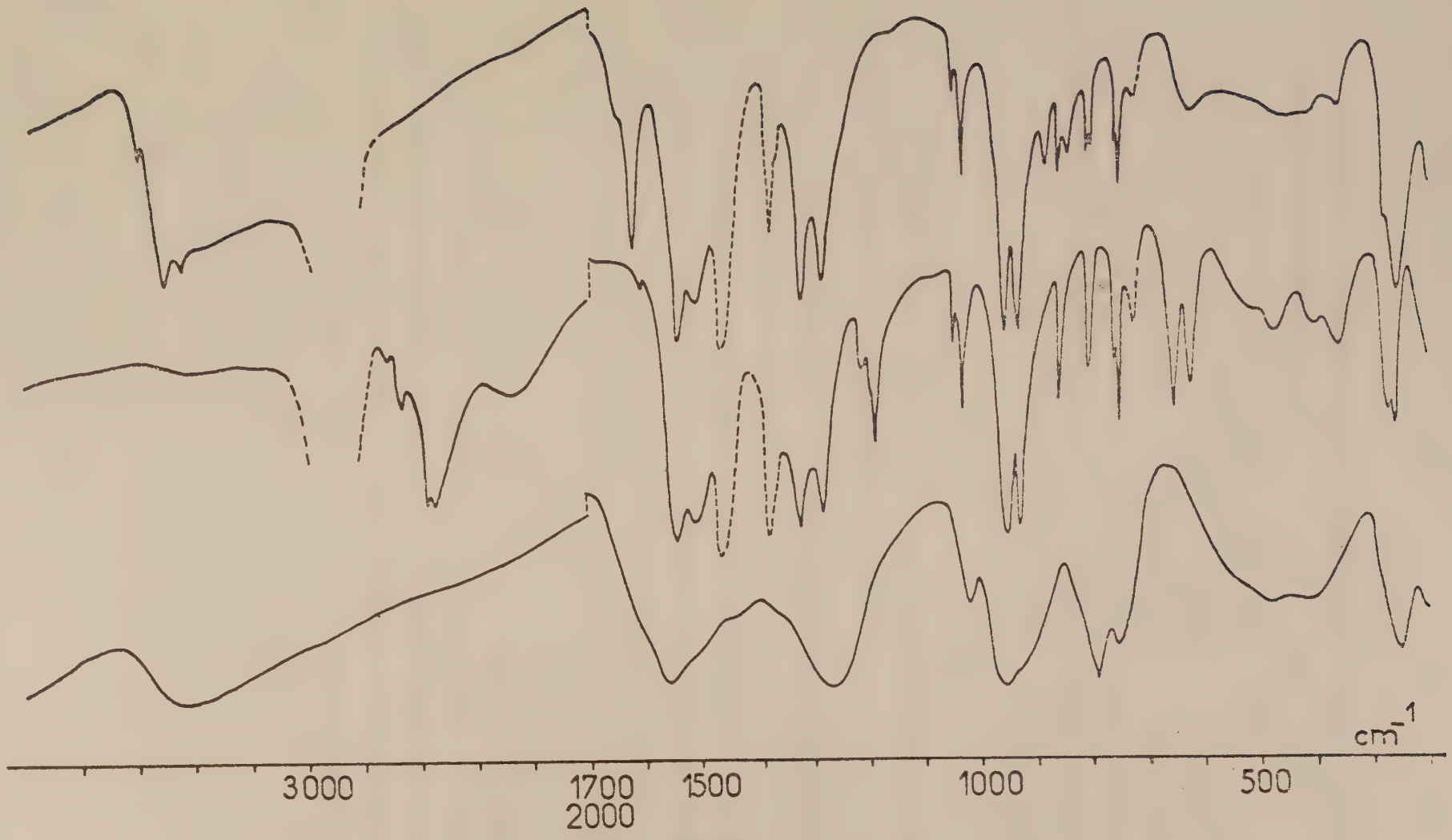


Figure 13

Spectres infrarouge du nitrate de dihydroxo diuranyle trihydraté, du composé deutéré et du nitrate anhydre

à un palier distinct. Les phases correspondantes se formulent : $|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_{2-x}O_{x/2}$ $(0 \leq x \leq 2)$; le terme limite de cette condensation est "l'hémihydrate" $U_2O_5(OH)_2$; le terme x = 1 : $(|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3))_2O$ peut être préparé par thermolyse, sous oxygène, à 220° C, du tétrahydrate. Remarquons que l'évolution thermique du nitrate de dihydroxo diuranyle tétrahydraté est très différente de celle du chlorure : celui-ci conduisait à $|U_2O_5, H_2O|Cl_2$, puis $U_2O_5Cl_2$.

CHAPITRE II

STRUCTURE CRISTALLINE ET MOLECULAIRE DU NITRATE DE DIHYDROXO DIURANYLE.

L'étude des spectres de vibration du nitrate de dihydroxo diuranyle a conduit aux conclusions suivantes :

- deux uranyles reliés par un double pont hydroxyle constituent un groupement dihydroxo diuranyle ;
- les groupements nitrato sont à l'état de coordinats bidentates ;
- le motif moléculaire, ou son site, est dépourvu de centre d'inversion ; l'existence, dans le groupement formulaire, d'une molécule d'eau "zéolithique" impose d'ailleurs un environnement différent pour les deux uranyles.

L'obtention de monocristaux devait nous permettre de confirmer ces conclusions par la détermination de la structure : il était, en particulier, intéressant de déterminer la position relative des deux groupements nitrato ; en effet, l'étude précédente ne permettait pas de conclure avec certitude, bien que la configuration "cis" ait paru a priori la plus probable. Enfin, le "chlorure basique" $|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2, 4\,H_2O$ comporte également le motif dihydroxo diuranyle : nous souhaitions comparer les caractéristiques géométriques de ce groupement dans deux environnements différents.

I - PARTIE EXPERIMENTALE

1) Obtention des monocristaux

Les méthodes habituelles de cristallogénèse n'ont pas permis d'obtenir de cristaux du nitrate de dihydroxo diuranyle : ce composé, thermiquement peu stable, est hydrolysé en milieu aqueux ; les solvants organiques ne le solubilisent pas ou bien le décomposent ; les essais de synthèse hydrothermale n'ont pas conduit à ce composé.

Des monocristaux ont finalement été obtenus par une méthode de diffusion en phase hétérogène : le nitrate de dihydroxo diuranyle est recouvert d'hexachlorobutadiène auquel on ajoute quelques gouttes d'acétonitrile ; il se forme un complexe qui est ultérieurement détruit par diffusion lente de la vapeur d'eau atmosphérique à travers la phase liquide, pour redonner le composé de départ, comme le montrent le diagramme de Rayons X et le spectre infrarouge. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de très petits rhomboèdres jaunes.

2) Etude préliminaire

La maille n'a pu être que partiellement obtenue par étude photographique : les monocristaux sont en effet détruits en quelques jours sous l'influence du rayonnement X, sans modification de leur composition ; la perte de cristallinité serait due à la rupture des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion du cristal ; les cristaux sont d'ailleurs mécaniquement très fragiles. La série complète des paramètres cristallographiques a donc été déterminée à l'aide du diffractomètre automatique.

a = 8,622 (8)	b = 8,628 (15)	c = 10,393 (16) Å
α = 109°57 (12)	β = 105°56 (14)	γ = 99°65 (14)
groupe d'espace $P\bar{1}$		
d_{obs} = 3,75	d_{calc} = 3,80 pour	Z = 2

A la longueur d'onde $\lambda K\alpha Mo$ = 0,7107 Å, le coefficient d'absorption linéaire de $|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2$, $(H_2O)_3$, H_2O est μ = 298,47 cm^{-1} ; la valeur du coefficient massique μ(U) donné par R. B. ROOF (50) est de 128, les autres valeurs proviennent de "International Tables for X-Ray Crystallography" (51).

3) Mesure des intensités

Les limites de l'enregistrement sont les suivantes : $2 \leq \theta \leq 35°$, $-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 9$, $-10 \leq l \leq 10$. 2297 réflexions non nulles ont été mesurées à partir d'un monocristal de dimensions : (0,68 x 0,61 x 0,48) . 10^{-1} mm. Nous avons conservé les 1795 réflexions répondant au critère $\sigma(I)/I < 2$, avec :

$$\sigma(I)/I = (I_M + \tau^2 (F_1 + F_2))^{1/2} / (I_M - \tau (F_1 + F_2))$$

où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion I_M sur le temps de comptage du fond continu $(F_1 + F_2)$ mesuré de part et d'autre de la tache.

Les intensités expérimentales ont subi les corrections de Lorentz et de polarisation ; il n'a pas été effectué de corrections d'absorption en raison de la forme du cristal et de sa faible absorption (μR moyen = 0,91).

II - RESOLUTION ET AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

La structure a été résolue selon la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de diffusion sont calculés d'après la formule de V. VAND,

P. F. EILAND et R. PEPINSKY (52) modifiée par J. B. FORSYTH et M. WELLS (53) :

$$f = A \exp(-a \sin^2 \theta/\lambda^2) + B \exp(-b \sin^2\theta/\lambda^2) + C$$

Les valeurs de A, a, B, b et C sont celles de F. H. MOORE (54). Les coefficients de correction de dispersion anomale sont donnés dans International Tables for X-Ray Crystallography, vol. III. (51)

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme SFLS-5 de C. T. PREWITT (55) adapté pour l'ordinateur CII 10070 de l'Université de Rennes par J. Y. LE MAROUILLE (34) ; la fonction minimisée est :

$$\Sigma \omega_{hk\ell} (|F_o| - Z_K |F_c|)^2$$

où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, Z_K la constante d'échelle définie par : $\Sigma|F_o| / \Sigma|F_c|$ et $\omega_{hk\ell}$ le facteur de pondération, le schéma de pondération utilisé étant celui d'Ibers.

Les quatre atomes d'uranium ont été localisés à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle ; cette dernière, comportant quatre vecteurs interatomiques d'origine U-U, montre que les quatre atomes d'uranium présents dans la maille élémentaire se correspondent deux à deux par un centre d'inversion. Quatre cycles d'affinement sur les positions conduisent à un facteur de reliabilité :

$$R = \Sigma (||F_c| - Z'_K |F_o||), \quad \Sigma Z'_K |F_o| = 0,165 \qquad (Z'_K = 1/Z_K)$$

en prenant un facteur d'agitation thermique isotrope B = 1,4 $\mathring{A}^2$.

Les atomes légers sont alors localisés à l'aide d'une série de Fourier différence tridimensionnelle ; les positions obtenues confirment le groupe $P\bar{1}$.

L'affinement des positions des vingt atomes et de leur coefficient d'agitation thermique isotrope conduit, en quatre cycles, à un facteur R = 0,103. Quatre cycles supplémentaires, en supposant

TABLEAU II-4 Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique ($\beta \times 10^2$)

Les facteurs de température anisotropes sont de la forme : $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$.

Atome	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
U(1)	0,98308(15)	0,78630(16)	0,23351(13)	0,736(25)	0,842(28)	0,466(20)	0,292(20)	0,218(17)	0,435(19)	1,653
U(2)	0,30701(15)	0,71966(16)	0,54475(13)	0,728(25)	0,906(28)	0,540(21)	0,318(21)	0,304(17)	0,463(20)	1,730
O(101)	0,8619 (28)	0,8544 (32)	0,3394 (24)	0,76 (38)	0,75 (41)	0,80 (34)	0,39 (32)	0,66 (30)	0,38 (31)	1,81
O(102)	0,1100 (29)	0,7182 (28)	0,1300 (23)	0,85 (41)	1,64 (53)	0,57 (33)	0,23 (38)	0,45 (30)	0,33 (34)	2,66
O(201)	0,2042 (33)	0,7925 (31)	0,6695 (27)	1,50 (47)	0,93 (44)	0,26 (29)	0,60 (37)	0,49 (29)	0,35 (29)	1,98
O(202)	0,4080 (24)	0,6373 (26)	0,4164 (22)	1,89 (54)	1,41 (53)	1,15 (42)	0,33 (46)	1,13 (39)	0,75 (38)	3,17
O(12)	0,0428 (27)	0,5934 (28)	0,3534 (24)	0,56 (35)	0,75 (40)	0,32 (28)	-0,15 (29)	-0,03 (24)	0,38 (27)	1,55
O(21)	0,2356 (28)	0,9128 (28)	0,4413 (24)	0,91 (42)	1,02 (46)	0,70 (34)	0,63 (36)	0,36 (30)	0,46 (33)	2,12
N(1)	0,0195 (38)	0,1172 (41)	0,1909 (35)	1,38 (61)	1,02 (61)	1,21 (52)	0,54 (50)	0,90 (47)	0,69 (47)	2,82
O(1N1)	0,1266 (28)	0,1039 (29)	0,3014 (24)	1 02 (42)	0,83 (44)	0,59 (33)	0,13 (34)	-0,26 (29)	0,61 (32)	2,33
O(1N2)	0,9041 (38)	0,9825 (35)	0,1056 (31)	2,28 (68)	1,19 (59)	1,05 (44)	0,95 (54)	0,72 (45)	0,76 (43)	3,57
O(1N0)	0,0329 (34)	0,2479 (28)	0,1716 (24)	2,97 (68)	0,52 (42)	0,58 (34)	0,64 (43)	0,98 (39)	0,04 (31)	3,43
N(2)	0,6920 (29)	0,5165 (34)	0,9932 (27)	0,29 (40)	0,90 (51)	0,36 (25)	-0,01 (36)	-0,11 (29)	-0,12 (34)	1,87
O(2N1)	0,7370 (32)	0,6621 (33)	0,9977 (27)	1,59 (52)	1,41 (56)	0,96 (39)	-0,12 (43)	-0,15 (35)	1,07 (40)	3,66
O(2N2)	0,7768 (30)	0,4924 (28)	0,1046 (23)	1,28 (46)	0,60 (41)	0,21 (29)	0,34 (35)	-0,15 (28)	-0,09 (27)	2,22
O(2N0)	0,5745 (31)	0,4119 (33)	0,8956 (26)	1,15 (49)	1,48 (55)	0,55 (35)	0,02 (42)	-0,33 (32)	-0,08 (36)	3,68
O(211)	0,5343 (29)	0,9800 (37)	0,6781 (29)	0,68 (42)	2,29 (67)	1,12 (42)	0,46 (44)	0,30 (34)	0,89 (45)	3,51
O(212)	0,5067 (35)	0,6865 (36)	0,7426 (31)	2,32 (65)	1,89 (65)	1,65 (49)	0,45 (53)	-0,30 (46)	1,47 (49)	5,43
O(213)	0,2028 (26)	0,4338 (29)	0,5328 (24)	0,60 (38)	0,95 (45)	0,53 (31)	0,31 (33)	-0,07 (27)	0,23 (30)	2,07
O(H_2O)	0,3734 (35)	0,9071 (48)	0,0296 (29)	1,59 (58)	4,78(1,05)	0,79 (41)	-0,27 (63)	0,07 (39)	1,27 (56)	6,50

l'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes, conduisent à un facteur R = 0, 083 (R_W = 0, 066). Les variations des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique sont alors inférieures à 0, 1 σ.

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau II-4 . Tous les atomes sont en position générale.

III - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure du nitrate de dihydroxo diuranyle consiste en motifs moléculaires discrets (figure 14) : $|UO_2(OH)_2UO_2|\ (NO_3)_2,\ (H_2O)_3$ reliés par des liaisons hydrogène.

1) Motif moléculaire

Les atomes U(1) et O(101), O(102) d'une part, U(2) et O(201), O(202) d'autre part, forment deux groupements uranyles quasiment linéaires, avec une distance U-O moyenne de 1, 77 Å (Tableau II-5). Ces groupements uranyles sont reliés par un double pont hydroxyle [O(12) et O(21)] avec des distances U-O d'environ 2, 4 Å ; la distance U-U est de 3, 939 (1) Å.

L'uranium U(1) est entouré, approximativement dans le plan équatorial de l'uranyle, par six atomes d'oxygène formant un hexagone légèrement déformé (Tableau II-6) : deux d'entre eux proviennent du double pont hydroxyle, les quatre autres appartiennent aux deux groupements nitrato bidentates (figure 15)

Le deuxième groupement uranyle est pentacoordiné, dans son plan équatorial (Tableau II-6), par les deux hydroxyles et trois oxygènes de molécules d'eau.

Les plans moyens de l'hexagone et du pentagone forment un angle de 6°96, l'angle entre les deux groupements uranyles étant de 8°80.

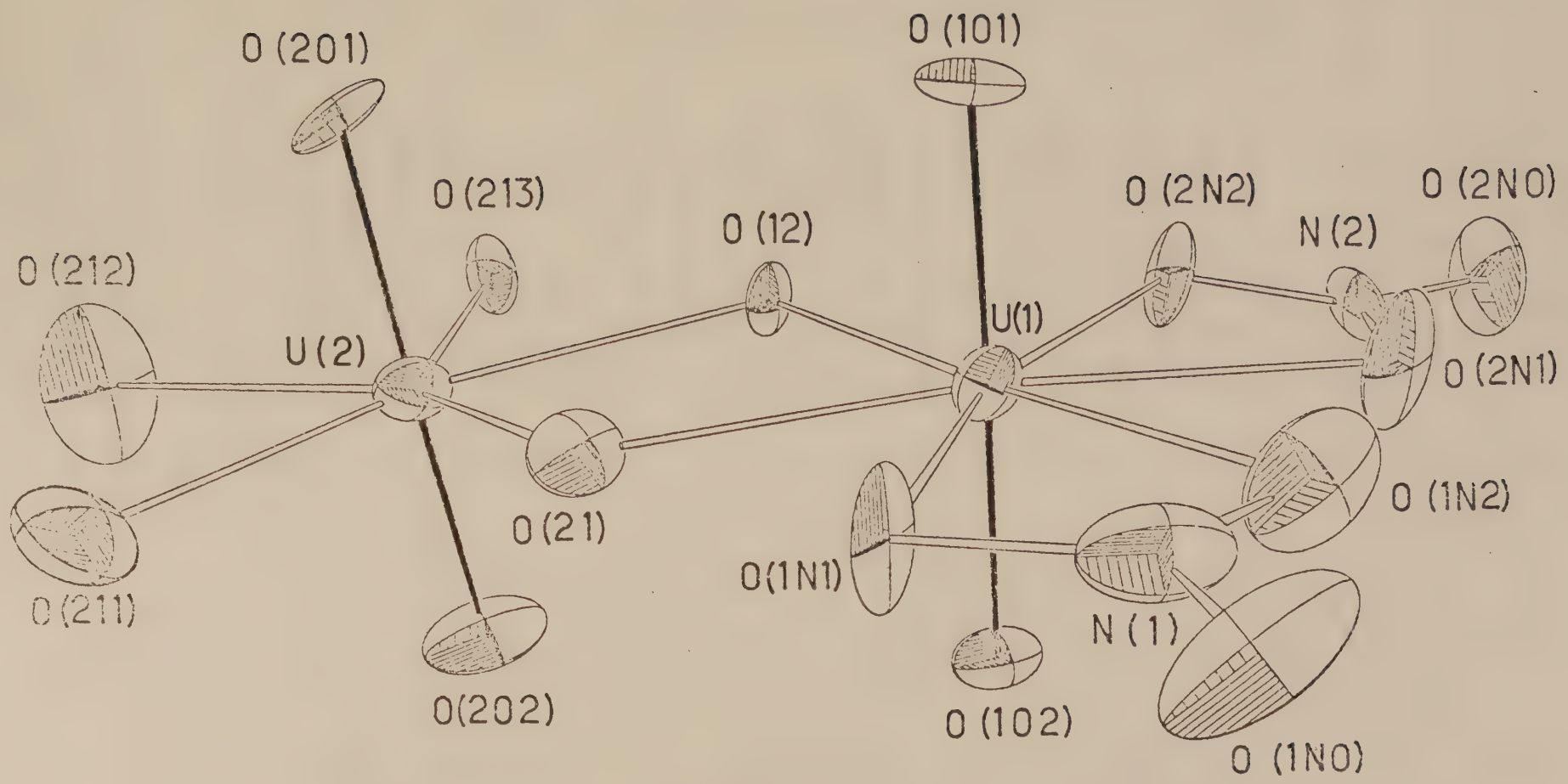


Figure 14

Motif moléculaire du nitrate de dihydroxo diuranyle hydraté.

TABLEAU II-5

Distances (Å) et Angles (°) intramoléculaires principaux (les écarts-types sont indiqués entre parenthèses).

U(1)-U(2)	3,939 (1)		
U(1)-O(101)	1,747 (25)	O(101)-U(1)-O(102)	178,6 (1,1)
U(1)-O(102)	1,772 (27)	O(201)-U(2)-O(202)	177,9 (1,2)
U(2)-O(201)	1,771 (26)	O(12) -U(1)-O(21)	67,4 (8)
U(2)-O(202)	1,804 (30)	O(21) -U(1)-O(1N1)	64,8 (8)
U(1)-O(12)	2,432 (25)	O(1N1)-U(1)-O(1N2)	50,2 (9)
U(1)-O(21)	2,388 (19)	O(1N2)-U(1)-O(2N1)	61,5 (1,0)
U(2)-O(12)	2,370 (16)	O(2N1)-U(1)-O(2N2)	50,1 (9)
U(2)-O(21)	2,343 (28)	O(2N2)-U(1)-O(12)	66,4 (8)
U(1)-O(1N1)	2,577 (22)	O(12) -U(2)-O(21)	69,2 (8)
U(1)-O(1N2)	2,549 (35)	O(21) -U(2)-O(211)	73,9 (9)
U(1)-O(2N1)	2,520 (22)	O(211)-U(2)-O(212)	71,1 (1,0)
U(1)-O(2N2)	2,516 (20)	O(212)-U(2)-O(213)	72,2 (9)
U(2)-O(211)	2,407 (23)	O(213)-U(2)-O(12)	73,4 (8)
U(2)-O(212)	2,435 (31)	O(1N0)-N(1)-O(1N1)	122,5 (3,6)
U(2)-O(213)	2,429 (29)	O(1N1)-N(1)-O(1N2)	115,2 (3,2)
N(1)-O(1N1)	1,319 (42)	O(1N2)-N(1)-O(1N0)	122,3 (3,8)
N(1)-O(1N2)	1,256 (34)	O(2N0)-N(2)-O(2N1)	120,7 (2,5)
N(1)-O(1N0)	1,202 (47)	O(2N1)-N(2)-O(2N2)	115,0 (2,7)
N(2)-O(2N1)	1,232 (42)	O(2N2)-N(2)-O(2N0)	124,2 (2,4)
N(2)-O(2N2)	1,294 (38)	U(1)- O(12)- U(2)	110,2 (1,0)
N(2)-O(2N0)	1,183 (27)	U(2)- O(21)- U(1)	112,7 (2)

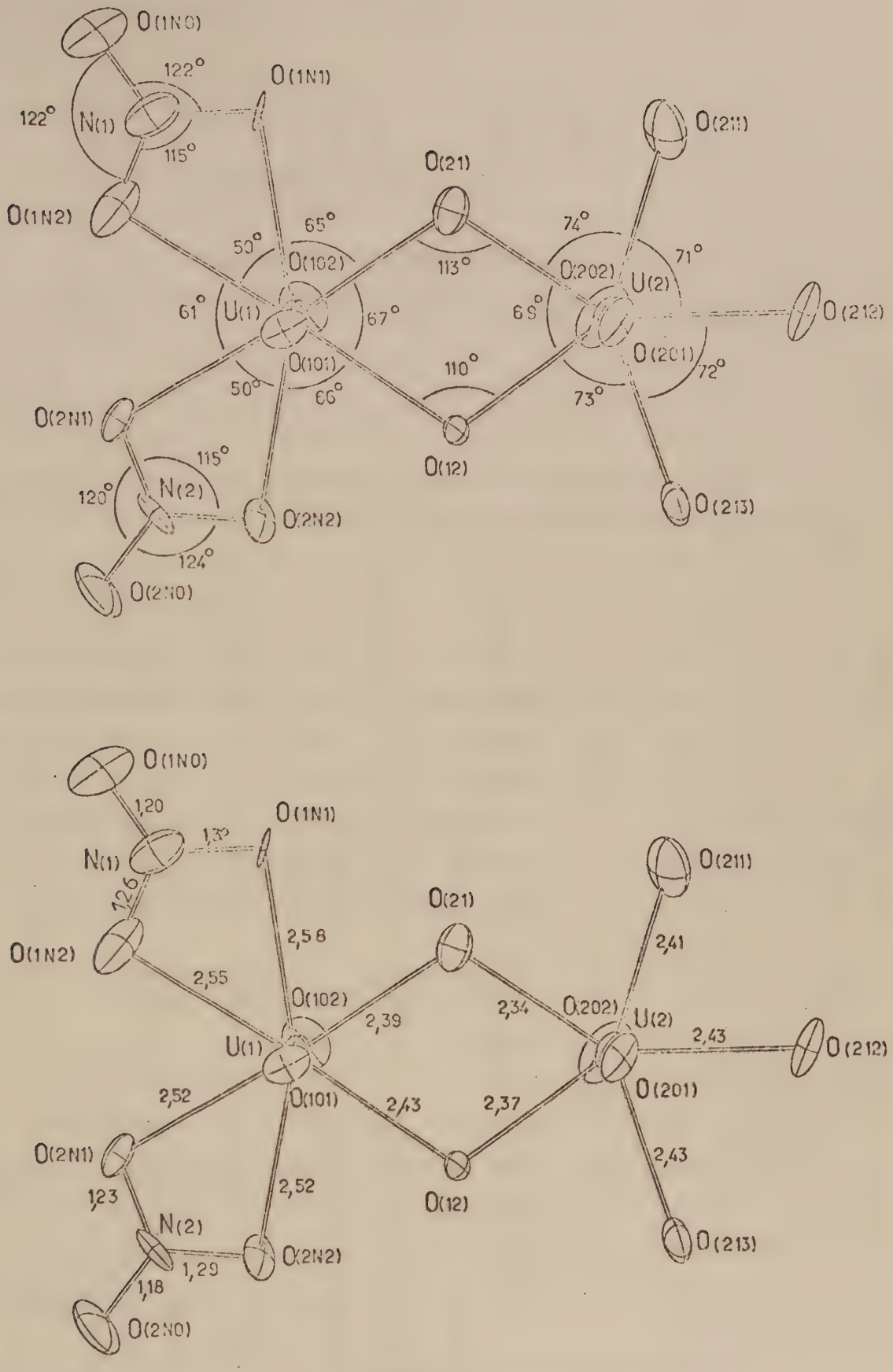


Figure 15

Projection dans le plan équatorial des uranyles du motif moléculaire du nitrate de dihydroxo diuranyle

TABLEAU II-6 Equations des plans moyens dans le système a, $c^* \wedge a$, c^* et distances des atomes par rapport au plan

Nom	Plan moyen de la molécule		Plan moyen de l'hexagone		Plan moyen du pentagone	
Equation	0,804 x - 0,047 y - 0,593 z = - 3,099		0,835 x - 0,082 y - 0,544 z = - 3,26		0,764 x - 0,103 y - 0,636 z = - 3,538	
Atomes	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan : distance (Å)	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan distance (Å)	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan : distance (Å)
U(1)	-0,003 (1)		-0,000 (1)			0,097 (1)
U(2)	0,002 (1)			0,27 (1)	0,001 (1)	
O(101)		-1,75 (2)		-1,75 (2)		-1,64 (2)
O(102)		1,76 (2)		1,77 (2)		1,85 (2)
O(201)		-1,76 (2)		-1,48 (2)		-1,77 (2)
O(202)		1,80 (2)		2,06 (2)		1,80 (2)
O(12)	-0,19 (2)		-0,04 (2)		-0,04 (2)	
O(21)	-0,15 (2)		0,11 (2)		-0,07 (2)	
N(1)	0,05 (3)			-0,07 (3)		0,01 (3)
O(1N1)	-0,01 (2)		-0,05 (2)			-0,10 (2)
O(1N2)	0,11 (3)		-0,04 (3)			0,16 (3)
O(1N0)	0,09 (3)			-0,08 (3)		0,02 (3)
N(2)	0,21 (3)			0,11 (3)		0,54 (3)
O(2N1)	0,26 (3)		0,12 (3)			0,51 (3)
O(2N2)	-0,00 (2)		-0,02 (2)			0,30 (2)
O(2N0)	0,29 (3)			-0,15 (3)		0,71 (3)
O(211)	0,17 (3)			0,47 (3)	-0,03 (3)	
O(212)	-0,05 (3)			0,38 (3)	-0,12 (3)	
O(213)	-0,18 (2)			0,15 (2)	-0,04 (2)	

2) Liaisons intermoléculaires

Les deux molécules les plus voisines parmi celles qui se déduisent l'une de l'autre par inversion (A et H sur la figure 16) ont leurs plans moyens distants de 2, 47 Å. Le motif B se déduit de A par une translation $\vec{a} + \vec{c}$; l'écartement de leurs plans moyens n'est que de 0, 61 Å ; les motifs A et C, (C se déduit de A par une translation de $\vec{b}$), ont leurs plans moyens distants de 1, 58 Å. Les motifs s'ordonnent donc en pseudo-couches ; deux pseudo-couches successives contiennent des motifs d'orientation antiparallèle.

La cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogène caractérisées (56) par les distances oxygène-oxygène rassemblées dans le tableau II-7 ; les valeurs observées sont du même ordre de grandeur que dans $|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2$, $4\,H_2O$. La molécule d'eau coordinée O(211) dirige l'un de ses hydrogènes vers $O(21\overset{i}{1})$*, l'autre vers $O(H_2\overset{i}{O})$; O(212) dirige ses deux hydrogènes vers O(2N1) et $O(20\overset{i}{2})$, et O(213) vers $O(1\overset{i}{2})$ et O(1N1) ; les hydroxyles O(12) et O(21) dirigent respectivement leur hydrogène vers O(1N0) et $O(10\overset{i}{1})$.

3) La molécule d'eau d'insertion

La quatrième molécule d'eau du groupement formulaire est extrêmement labile, comme le montre du reste le coefficient d'agitation thermique de l'oxygène correspondant ; cette molécule d'eau est d'ailleurs perdue dès la température ambiante, par traitement prolongé sous vide phosphorique, sans modification de la maille cristalline.

* Le symbole $(^{i})$ indique une position déduite par le centre d'inversion puis une translation éventuelle.

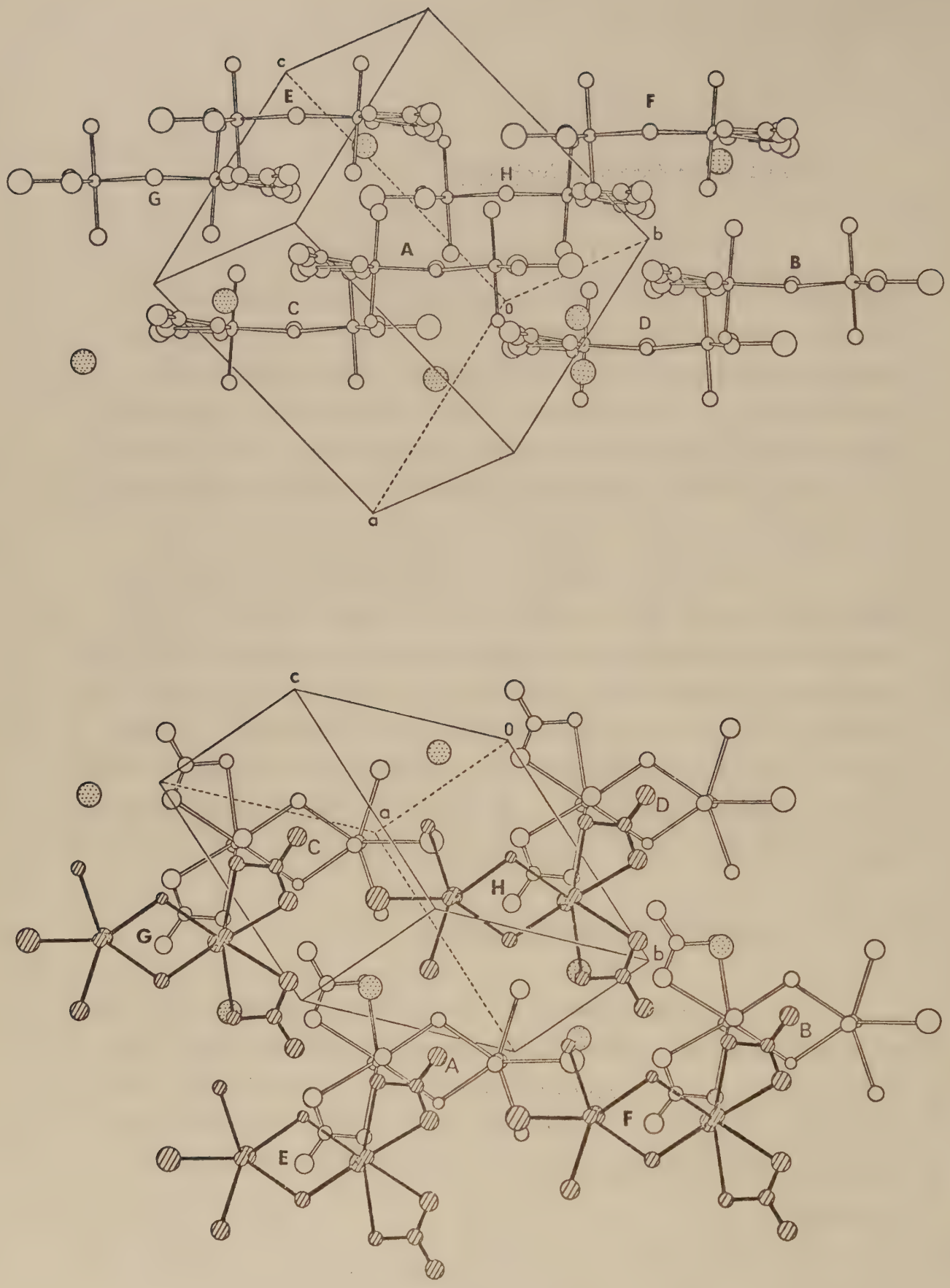


Figure 16

Empilement des motifs moléculaires dans la structure de

$$\left|UO_2(OH)_2UO_2\right|(NO_3)_2(H_2O)_3,\ H_2O$$

TABLEAU II-7

Liaisons Hydrogène

Dans la pseudo couche	O(212)-O(2N1)	2,95 Å
	O(213)-O(1N1)	2,88
	O(12) -O(1N0)	2,92
Entre les pseudo couches	O(211)-O(21^{i})	2,80
	O(212)-O($20\overset{i}{2}$)	3,06
	O(213)-O($1\overset{i}{2}$)	2,70
	O(21) -O($10\overset{i}{1}$)	2,92
Angles	O($20\overset{i}{2}$)-O(212)-O(2N1)	81°6
	O($1\overset{i}{2}$) -O(213)-O(1N1)	130°1
	O(213)-O($1\overset{i}{2}$) -O(1N0)	108°1
	O($21\overset{i}{1}$)-O(21) -O($10\overset{i}{1}$)	124°0

TABLEAU II-8

Environnement de la molécule d'eau zéolithique

O(H_2O)-O($21\overset{i}{1}$)	2,70 Å	O($21\overset{i}{1}$)-O(H_2O)-O($H_{2_i}\overset{i}{O}$)	107°1
O(H_2O)-O($H_{2_i}\overset{i}{O}$)	2,82	O($21\overset{i}{1}$)-O(H_2O)-O(1N2)	114°3
O(H_2O)-O(1N2)	2,91	O($21\overset{i}{1}$)-O(H_2O)-O($2\overset{i}{N}2$)	108°3
O(H_2O)-O($2\overset{i}{N}2$)	3,14	O($H_{2_i}\overset{i}{O}$)-O(H_2O)-O(1N2)	98°1
		O($H_{2_i}\overset{i}{O}$)-O(H_2O)-O($2\overset{i}{N}2$)	126°3
Autres proches voisins :		O(1N2)-O(H_2O)-O($2\overset{i}{N}2$)	102°4
O(H_2O)-O(102)	3,17		
O(H_2O)-O($2\overset{i}{N}0$)	3,17		

L'oxygène de cette molécule d'eau est relié à un hydrogène de O(211) ; ses deux hydrogènes dirigent des liaisons vers O(1N2), O(2N2) et O($H_2\overset{i}{O}$) (tableau II-8) ; les angles sont voisins de l'angle tétraédrique : il en résulterait plusieurs possibilités d'orientation pour la molécule d'eau. Signalons l'étude structurale, par diffraction de neutrons, de UO_2Cl_2, H_2O (57) qui a prouvé que la molécule d'eau y prenait "deux orientations alternatives avec un taux d'occupation approximativement égal".

IV - CONCLUSION

L'étude structurale du nitrate de dihydroxo diuranyle hydraté confirme les résultats que nous avions antérieurement obtenus à partir des études thermogravimétriques et vibrationnelles. Il comporte des motifs dihydroxo diuranyle discrets qui possèdent des caractéristiques géométriques très voisines de celles qui ont été précédemment trouvées pour le chlorure $|UO_2(OH)_2UO_2|\,Cl_2,\,(H_2O)_4$ (17). La molécule est très dissymétrique puisque les deux coordinats nitrato sont liés au même uranyle qui possède ainsi la coordinence 6 habituellement observée dans les complexes nitrato de l'uranyle ; le deuxième uranyle, auquel sont liées les trois molécules d'eau coordinées, a donc la coordinence 5, la plus fréquemment observée dans le cas de ligands monodentates (4), car elle permet à tous les atomes coordinés de se placer dans le plan équatorial de l'uranyle, sans distorsion du pentagone.

CHAPITRE III

NITRATO COMPLEXES ALCALINS DE DIHYDROXO DIURANYLE

Préparation, spectres de vibration et évolution thermique : nitrato diuranyles et nitrato diuranates alcalins.

Nous venons de montrer, par spectroscopie de vibration et radiocristallographie, que le composé $|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2,\ 4\ H_2O$ comportait un groupement "dihydroxo diuranyle". Nous décrivons ici la préparation et les propriétés des sels complexes qu'il forme avec les nitrates alcalins ; n'ayant pu obtenir de monocristaux de ces phases, c'est par spectroscopie de vibration que nous les avons étudiés (58).

I - PREPARATION ET CARACTERISATION DU NITRATE DE DIHYDROXO DIURANYLE ET DE POTASSIUM

1) Méthodes de préparation

Nous obtenons ce composé par condensation d'uranyles et complexation par KNO_3

a) A partir du nitrate de dihydroxo diuranyle

L'action du nitrate de potassium sur le nitrate de dihydroxo diuranyle selon :

$$|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2,\ 4\ H_2O + 2\ KNO_3 \rightarrow \underset{H_2O}{K_2|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4,} + 3\ H_2O$$

conduit, très rapidement, au nitrate double de dihydroxo diuranyle et de potassium, vers 35° C, et sous une humidité relative de l'ordre de 56 %. Quelques rebroyages suivis du même traitement permettent de parfaire la réaction.

b) Synthèse directe

Celle-ci se fait à partir de nitrate d'uranyle hexahydraté, d'hydroxyde d'uranyle et de nitrate de potassium, selon :

$$UO_2(NO_3)_2, 6\,H_2O + UO_2(OH)_2 + 2\,KNO_3 \rightarrow K_2|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4, \underset{H_2O + 5\,H_2O}{}$$

dans les conditions opératoires utilisées pour la préparation du nitrate de dihydroxo diuranyle.

c) A partir du tétranitrate d'uranyle et de potassium

Ce composé réagit avec l'hydroxyde d'uranyle selon :

$$K_2UO_2(NO_3)_4 + UO_2(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} K_2|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4,\ H_2O$$

Cette méthode est beaucoup plus délicate que la précédente ; la réaction, très lente, n'a lieu, vers 40° C, qu'en présence d'une humidité relative élevée.

Remarque : Dans ces conditions opératoires, la modification de la proportion KNO_3/UO_2^{2+} n'a conduit à aucun autre complexe.

2) Analyse et caractérisation

Les variations de poids en cours de réaction sont en excellent accord avec les équations proposées. L'analyse chimique a conduit à un rapport $NO_3^-/UO_2^{2+} = 2 \pm 0,05$ prouvant qu'il n'y a pas eu d'hydrolyse au cours de la réaction.

Le nitrate double de dihydroxo diuranyle et de potassium est vert pâle, fortement fluorescent. Il est insoluble dans l'éther et de nombreux solvants organiques. Il n'a pas été possible de le recristal-

TABLEAU II-9

Distances réticulaires de

$K_2|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4, H_2O$.

d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
10,73	40	3,41	15
9,57	4	3,35	15
8,12	22	3.27	70
7,50	5	3.09	35
7,35	8	3.00	55
6,86	8	2.92	16
6,40	75	2.85	4
6,13	75	2,80	30
5,87	1	2.78	30
5.50	100	2.67	10
5.04	4	2.53	4
4,72	55	2.50	30
4.21	25	2.43	15
4.11	70	2.37	10
4.06	30	2,30	30
3,93	3	2,27	25
3,66	100	2.22	10
3,59	40	2.16	40

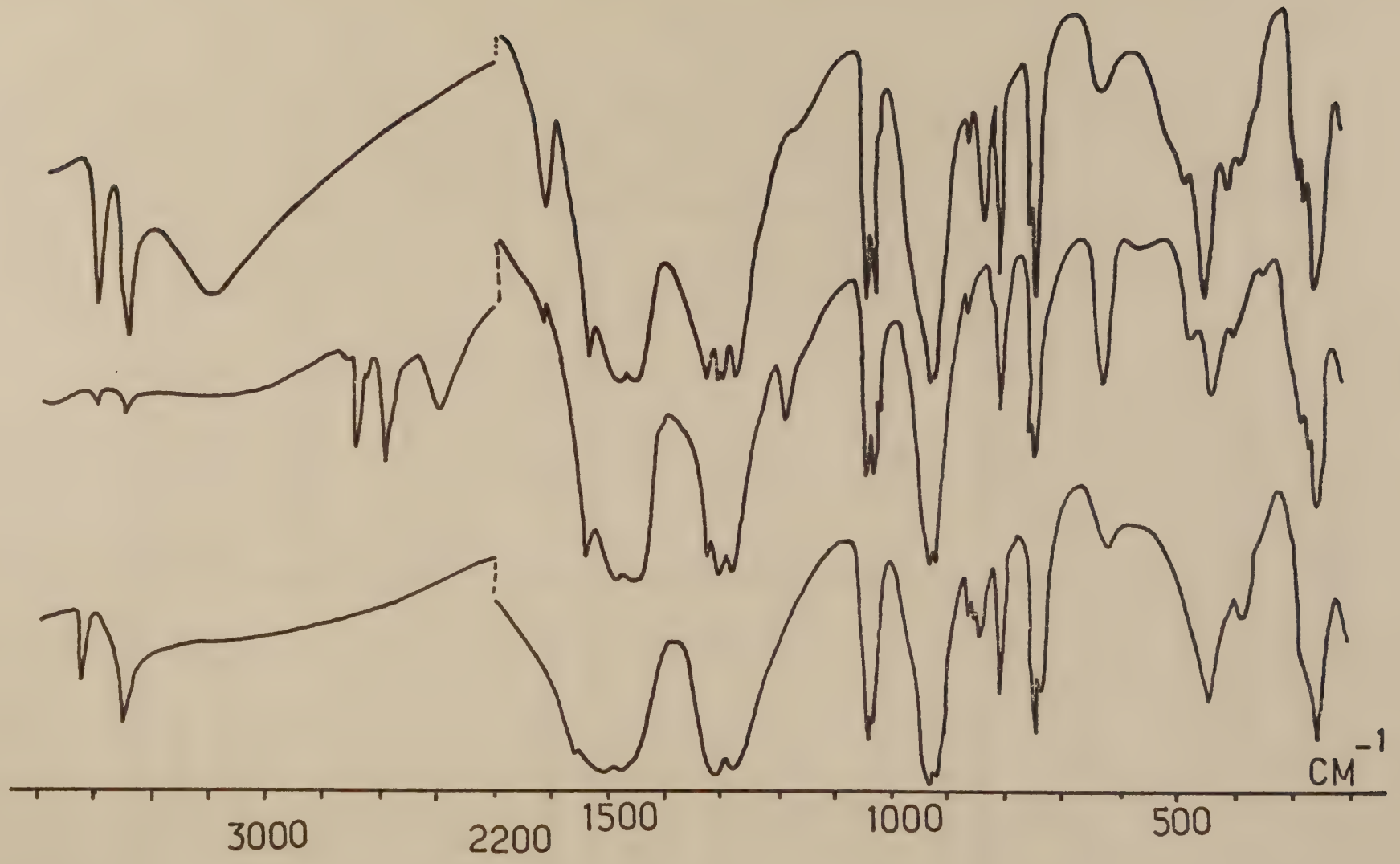


Figure 17

Spectres infrarouge des tétranitrates de dihydroxo diuranyle et de potassium hydraté, deutéré et anhydre.

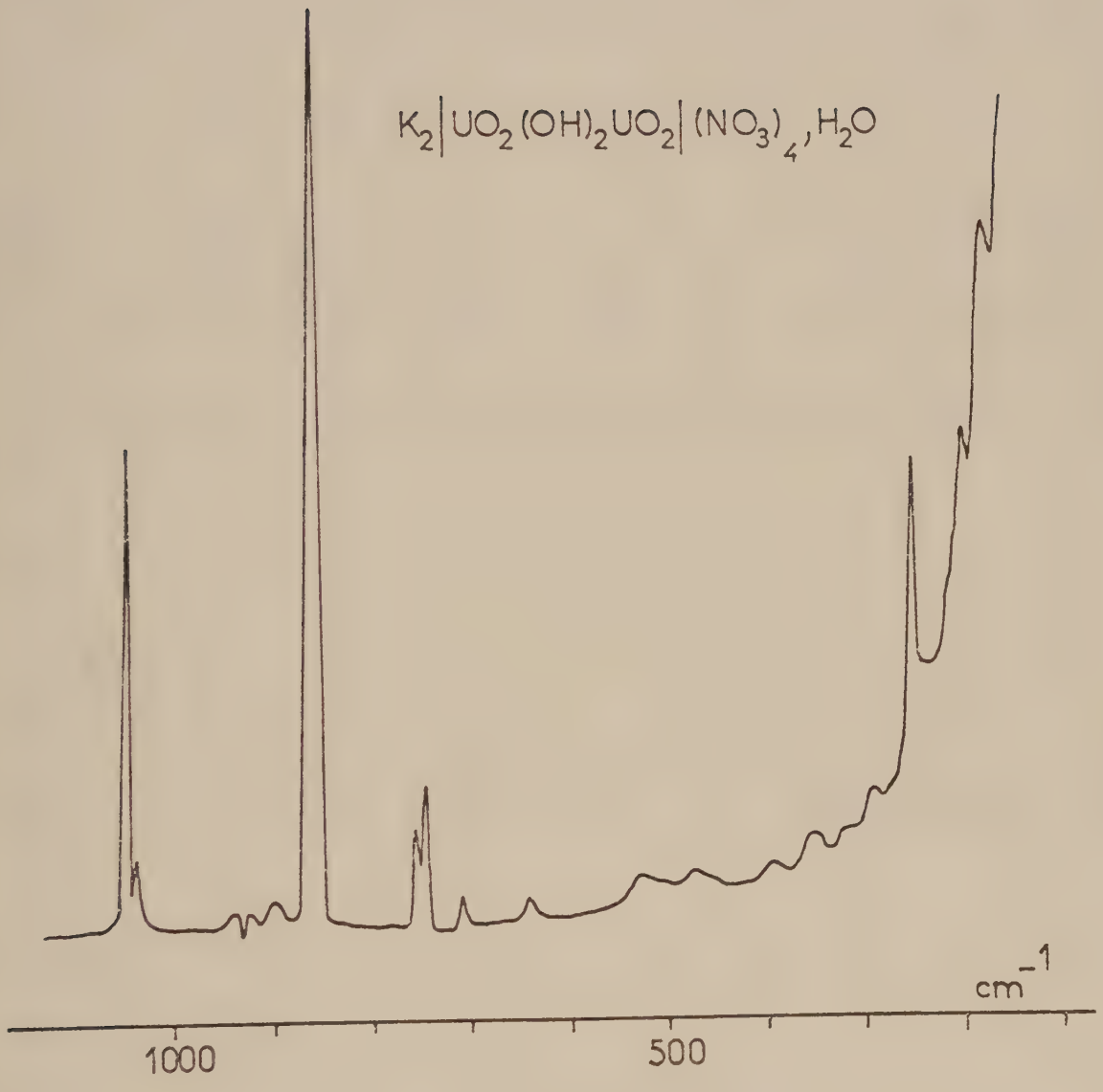


Figure 18

Spectre Raman du nitrate de dihydroxo diuranyle et de potassium hydraté

TABLEAU II-10 Spectres de vibration des nitrates doubles de dihydroxo diuranyle et de potassium

$K_2\|UO_2(OH)_2UO_2\|(NO_3)_4$, H_2O		$K_2\|UO_2(OD)_2UO_2\|(NO_3)_4$, D_2O	$K_2\|UO_2(OH)_2UO_2\|(NO_3)_4$	Attributions
I. R.	Raman	I. R.	I. R.	
3618 F(a) 3518 TF(a)		2685 F(a) 2655 ep tf 2598 F(a) 2580 ep tf	3648 F(a) 3505 TF	νO-H et νO-D
3220 F(tl) 1619 F(a)	3219 f	2400 F(l) 1188 m		νOH_2 et νOD_2 δH_2O et δD_2O
	2747 m 2469 f	2730 f	2730 tf	$\nu as^+ + (\nu 2 + \nu 3)\ NO_3$
2525 f 2350 tf 2000 tf 1792 f 1752 tf masquée		1792 f 1752 tf 1620 tf	2540 tf 1790 f 1748 tf 1610 tf	$\nu 2 + \nu 4\ NO_3$ $\nu 4 + \nu 6\ NO_3$ $\nu 2 + \nu 3\ NO_3$ $\nu 2 + \nu 5\ NO_3$ $2\nu 6\ NO_3$
1557 TF(a) 1503 TF 1470 TF		1545 TF 1500 TF 1465 TF	1563 F 1532 F(l)	$\nu 4\ NO_3$
1337 TF(a) 1317 TF(a) 1308 TF(a) 1287 TF(a)		1332 TF(a) 1310 TF(a) 1285 TF(a)	1312 TF 1280 TF	$\nu 1\ NO_3$
1047 F(a) 1035 m	1046 F 1036 tf	1045 F 1038 F	1043 F(a) 1034 F(a)	$\nu 2\ NO_3$

$K_2\|UO_2(OH)_2UO_2\|(NO_3)_4$, H_2O		$K_2\|UO_2(OD)_2UO_2\|(NO_3)_4$, D_2O	$K_2\|UO_2(OH)_2UO_2\|(NO_3)_4$	Attributions
I. R.	Raman	I. R.	I. R.	
936 TF 928 m 865 f	937 tf 926 tf 859 TF	936 TF 928 F 864 f	939 TF 922 F 864 tf 856 f	ν as$^+$ O-U-O ν as$^-$ O-U-O ν s$^-$ O-U-O ν s$^+$ O-U-O
840 m(a)		620 F(a)	849 m	δ U-O-H
813 F(t.a) 753 f(t.a) 746 F(t.a) 724 tf(a) 714 tf(a)	 752 tf 747 m 712 tf	812 F(t.a) 752 f(a) 748 F(a) 722 f(a) 712 708 tf	812 F 750 TF 737 F 705 ep tf	ν 6 NO_3 ν 3 NO_3 ν 5 NO_3
626 m(l)	642 tf	550 f(diff.) ?	607 m(l)	γ U-O-H
507 ? ep	524 tf			
480 f 450 TF 405 m 383 tf	479 f 394 f	468 f 432 F 395 m 345 tf	467 tf 439 TF 385 m 350 ep tf	ν s$^+$ pont ν as$^+$ pont ν s$^-$ pont ν as$^-$ pont
281 tf 270 tf 259 F	290 tf 243 m	275 tf 268 tf 252 F	 267 ep 260 TF	δ O-U-O
215	215 ep 194 tf 174 tf		212	ν U-O_2NO ?

TF : très forte F : forte m : moyenne f : faible tf : très faible ep : épaulement (a) : aigue (l) : large (diff) : diffuse

liser à partir de sa solution aqueuse, car celle-ci laisse déposer lentement de l'hydroxyde UO_3, 2 H_2O.

Il perd, sous vide, une molécule d'eau vers 90° C (figure 20, page 89) sans modification du diagramme de diffraction X (Tableau II-9), pour conduire au complexe anhydre $K_2|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4$; ce dernier se réhydrate rapidement à l'air. La molécule d'eau ne participe donc pas à l'édifice cristallin ; elle est très faiblement liée et ne doit donc pas être coordinée à l'uranium.

II - SPECTRES DE VIBRATION DU TETRANITRATE DE DIHYDROXO DIURANYLE ET DE POTASSIUM

Les spectres I. R. et Raman de $K_2|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4$ anhydre et hydraté sont extrêmement voisins, à l'exception des vibrations H_2O. Ces spectres sont d'ailleurs nettement mieux résolus que ceux du nitrate de dihydroxo diuranyle et le motif $|UO_2(OH)_2UO_2|$ y possède une symétrie plus élevée.

1) Vibrations liées aux groupements nitrates

Le spectre (figure 17, Tableau II-10) met en évidence, comme dans le cas du nitrate de dihydroxo diuranyle (43), les bandes caractéristiques de coordinats nitrato bidentates, avec une valeur Δ de 35 cm^{-1}.

L'écart entre les vibrations NO_3, ν_1 et ν_4, n'est que de 200 cm^{-1}, ce qui exclut à notre avis la présence de groupements nitrato en pont (59) entre les uranyles.

2) Vibrations liées aux groupements aquo et hydroxo

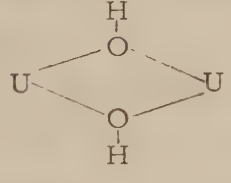
Nous avons comparé les spectres infrarouge des nitrates de dihydroxo diuranyle et de potassium, anhydre et hydraté, à ceux

des composés deutérés correspondants (les fréquences caractéristiques de ces derniers seront placées entre parenthèses).

Les bandes intenses et étroites, qui apparaissent vers 3600 (2685) et 3500 (2598) cm^{-1}, sont attribuées aux modes ν_{OH} de groupements hydroxyles. Ces bandes étant conservées toutes les deux par dilution isotopique , leur apparition ne provient donc pas d'un couplage : les deux groupements hydroxyles ne sont donc pas équivalents et la molécule d'eau d'hydratation se fixe a priori sur l'un d'eux par liaison hydrogène.

La bande située vers 840 (620) cm^{-1}, qui présente un rapport isotopique de 1,35, est liée (40) à une déformation δ_{U-O-H}.

La bande large située à 626 cm^{-1} est attribuée, par analogie avec les bandes 652 et 612 cm^{-1} du chlorure et du nitrate de dihydroxo diuranyle, à un mode γ_{U-O-H}.

Dans le domaine 500 à 300 cm^{-1}, on observe, en infrarouge, quatre bandes que nous attribuons à un double pont hydroxyle. En effet, un modèle  isolé, de symétrie idéale D_{2h}, conduit à la répartition :

$$\Gamma\nu_{U-OH} = A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$$
$$\Gamma\delta_{U-O-H} = B_{1g} + B_{3u}$$

Les bandes 450 (432) (TF) et 383 (345) cm^{-1} (tf) sont les plus sensibles à la deutération : elles sont donc couplées aux modes δ_{U-O-H} ; leur intensité relative permet de les attribuer, respectivement, à des modes dérivés de B_{3u} (ν^{+}_{as} pont) et B_{1g} (ν^{-}_{as} pont). Les bandes situées à 405 (395) (m) et 480 (468) cm^{-1} (f) sont liées à des vibrations dérivées respectivement des modes B_{2u} (ν^{-}_{s} pont) et A_g (ν^{+}_{s} pont).

En diffusion Raman, on n'observe que deux bandes faibles à 394 et 479 cm^{-1} correspondant aux vibrations dérivées des modes g (figure 18)

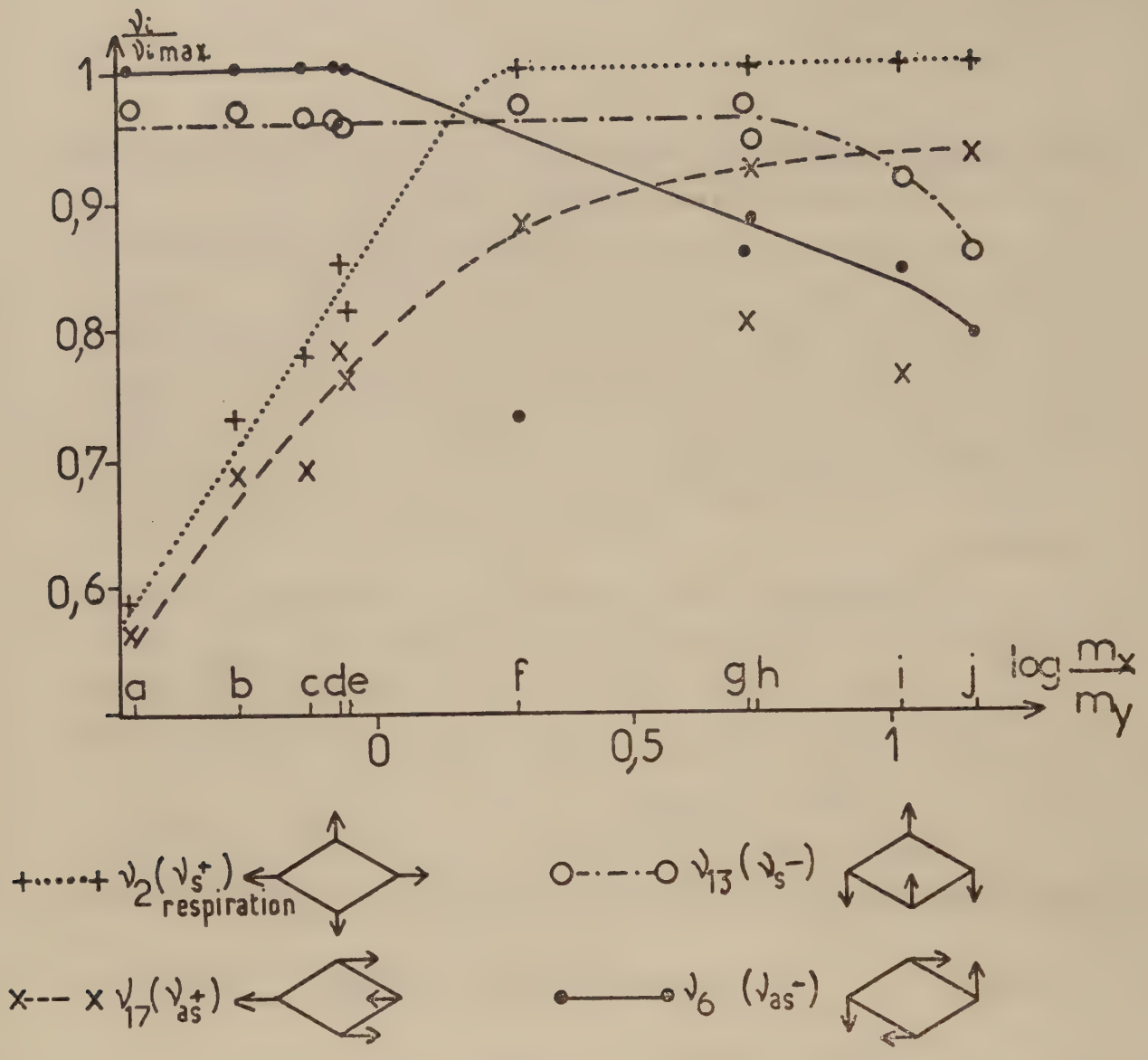


Figure 19

Ordre des fréquences des vibrations de valence du double pont pour des composés de type $X_2Y_2Z_4$ en fonction du rapport des masses des atomes en pont et des atomes terminaux.

a : Al_2Br_6 ; b : Ga_2I_6 ; c : Al_2Cl_6 ; d : Ga_2Br_6 ; e : In_2I_6 ; f : Ga_2Cl_6 ; g : B_2D_6 ; h : Au_2Cl_6 ; i : B_2H_6 ; j : $|UO_2(OH)_2UO_2(NO_3)_4|^{2-}$

Références a, c, g, i : K. NAKAMOTO - "Infrared spectra of inorganic and coordination compounds". J. Wiley ed. p. 121

Références b, d, e, f, h : S.D. ROSS - "Inorganic infrared and Raman spectra". Mac Graw Hill ed. 1972, p. 266

Référence j : ce travail.

Si l'on trace (figure 19), pour les quatre vibrations d'un double pont, dans une série de composés de type $X_2Y_2Z_4$ où Y représente les atomes en pont et Z des substituants, le rapport $\nu_i/\nu_{i(max)}$ ($i = 1$ à 4 ; $\nu_{i(max)}$ étant la fréquence la plus élevée d'entre elles), en fonction de $\log m_x/m_y$, on voit que le simple effet de masses conduit à un ordre des fréquences qui confirme nos attributions.

3) Liaisons hydrogène

K. NAKAMOTO (60) a établi une courbe de corrélation reliant la fréquence d'élongation d'une liaison O-H en fonction de la distance entre deux oxygènes reliés par une liaison hydrogène : O-H....O. La molécule d'eau d'hydratation du nitrato complexe de potassium est faiblement liée, par son oxygène, à l'un des deux groupements hydroxyles avec une distance O-H...O > 3,07 Å* ($\nu_{O-H} = 3618\ cm^{-1}$) ; cet hydroxyle forme, après le départ de la molécule d'eau, une liaison intermoléculaire O-H...O > 3,17 Å ($\nu_{O-H} = 3648\ cm^{-1}$) dirigée vraisemblablement vers l'oxygène d'un autre groupement hydroxyle : les fréquences ν_{U-OH} sont sensiblement abaissées par la deshydratation ; la fréquence ν_{O-H} du deuxième groupement hydroxyle est alors abaissée de $13\ cm^{-1}$ seulement, ce qui confirme cette hypothèse.

La molécule d'eau d'hydratation se lie, en outre, par ses hydrogènes, à deux atomes d'oxygène, avec des distances oxygène-oxygène d'environ 2,78 Å. L'un au moins de ces atomes d'oxygène est un oxygène "terminal" de groupement nitrato, en raison de la sensibilité du mode $\nu_4(NO_3)$ à la deutération, et surtout, à la deshydratation.

* Nous indiquons une limite inférieure en raison de déviations que nous avons observées par rapport à la courbe de K. NAKAMOTO dans le cas de groupements hydroxo en pont (voir 3è Partie, chap. I, page 158.)

4) Vibrations liées aux groupements uranyles

On peut interpréter les bandes situées dans le domaine 850-940 cm^{-1}, liées aux uranyles, à partir du modèle précédent, dans lequel les uranyles sont parallèles : au mode antisymétrique en phase ν_{as}^{+} (B_{1u}) correspondent une bande infrarouge très intense située à 936 cm^{-1} et une raie Raman, à peine visible ; inversement, ν_{s}^{+} (A_g) conduit à une raie Raman très intense, à 859 cm^{-1} ; le mode ν_{s}^{-} (B_{2u}) provenant de vibrations O-U-O symétriques, nous lui attribuons la bande I. R. faible à 865 cm^{-1} ; enfin, le mode ν_{as}^{-} (B_{3g}) provient de vibrations O-U-O antisymétriques : la raie Raman (926 cm^{-1}) correspondante reste donc faible. Ce mode ν_{as}^{-}, théoriquement inactif en infrarouge dans une symétrie D_{2h}, donne toutefois lieu à une bande moyenne située à 928 cm^{-1}, ce qui implique, soit une légère déformation du motif moléculaire, soit un effet de site cristallographique ou de couplage intermoléculaire.

Enfin, la bande infrarouge très intense, à 259 cm^{-1}, et la raie Raman moyenne à 243 cm^{-1} sont attribuées à des modes de déformation δ_{O-U-O}.

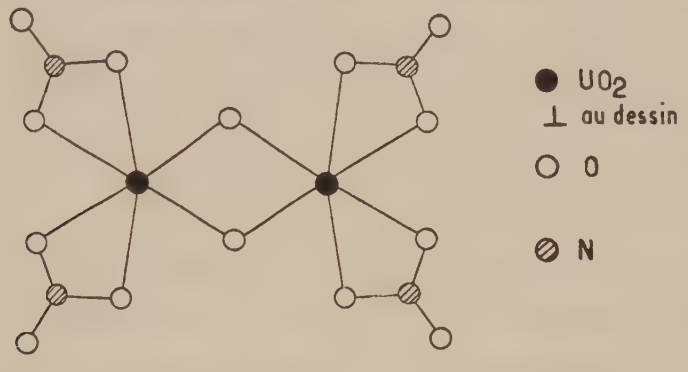
5) Conclusion

Le nitrate de dihydroxo diuranyle et de potassium présente donc deux groupements uranyles reliés par un double pont OH, formant un motif dihydroxo diuranyle de symétrie voisine de celle du groupe D_{2h}. Comme dans presque tous les sels d'uranyle, hydroxydes d'U(VI) et uranates, de structure connue (1), les uranyles doivent être parallèles et les coordinats --ponts OH et groupements nitrato bidentates-, se situer approximativement dans leur plan équatorial.

Le spectre infrarouge de ce composé est tout à fait comparable à ceux des fluorures $CsUO_2F_3$, H_2O et $Cs_2UO_2F_4$, H_2O étudiés par M. KNIDIRI et NGUYEN QUY DAO (38). Dans ces derniers composés existent les ions dimères $\left[UO_2\begin{matrix}F\\F\end{matrix}UO_2F_6\right]^{4-}$ et

$\left[UO_2 \begin{matrix} F \\ F \end{matrix} UO_2 \, F_4(H_2O)_2 \right]^{2-}$, de symétrie respective D_{2h} et C_{2h}, placés en site C_i (19)(20): le mode ν_{as}^- y apparaît également avec une intensité relativement importante, en raison du couplage de DAVYDOV.

Nous proposons donc, pour le motif moléculaire du complexe tétranitrato de dihydroxo diuranyle et de potassium, la configuration suivante, dans laquelle les groupements uranyles ont la coordinence 6 :



Les valeurs des fréquences ν_{U-OH} montrent que la distance U-OH doit être du même ordre de grandeur que dans le nitrate de dihydroxo diuranyle (2, 4 Å), ce qui conduit, comme dans ce dernier composé et les complexes difluorodiuranyles, à une distance U-U de l'ordre de 4 Å.

III - EVOLUTION THERMIQUE DU NITRATE DE DIHYDROXO DIURANYLE ET DE POTASSIUM

1) Le nitrate de diuranyle et de potassium

La thermolyse sous vide, avec une vitesse de chauffage de 5 à 20° C par heure, du nitrate de dihydroxo diuranyle et de potassium monohydraté conduit au complexe anhydre $K_2[UO_2(OH)_2UO_2](NO_3)_4$ (figure 20). Dans un second stade, on observe, vers 140° C, la perte d'une deuxième molécule d'eau avec formation de $K_2U_2O_5(NO_3)_4$; la thermolyse du complexe monohydraté sous azote, à 50° C par heure, conduit, sans intermédiaire, à ce composé.

Le nitrate de diuranyle et de potassium est orangé clair, amorphe aux rayons X. Une variété cristallisée (Tableau II-11) est obtenue par traitement de la phase amorphe en tube scellé, vers 200° C, pendant plusieurs semaines, ou encore par l'action de vapeurs d'acide nitrique entraînées par de l'azote (le titre de l'acide nitrique utilisé est de 65 %), sur du diuranate de voie humide (figure 21) selon :

$$K_2U_2O_7 + 4\,HNO_3 \rightarrow K_2U_2O_5(NO_3)_4 + 2\,H_2O$$

$\Delta p_{calc} = 216$ mg/mmole $\qquad \Delta p_{obs} = 218$ mg/mmole

Le nitrate double de diuranyle et de potassium redonne très rapidement, en présence de la vapeur d'eau atmosphérique, le monohydrate de départ ; son spectre infrarouge (Tableau II-12) est très comparable à celui de $K_2U_2O_5Cl_4$ (36) -à l'exception des bandes caractéristiques des groupements nitrato bidentates-, les bandes relatives aux vibrateurs O-H ont totalement disparu ; par contre, les vibrations de ponts oxygènes reliant des uranyles apparaissent à 390 et 495 cm^{-1} (figure 22). Le composé se forme donc par condensation du double pont hydroxyle.

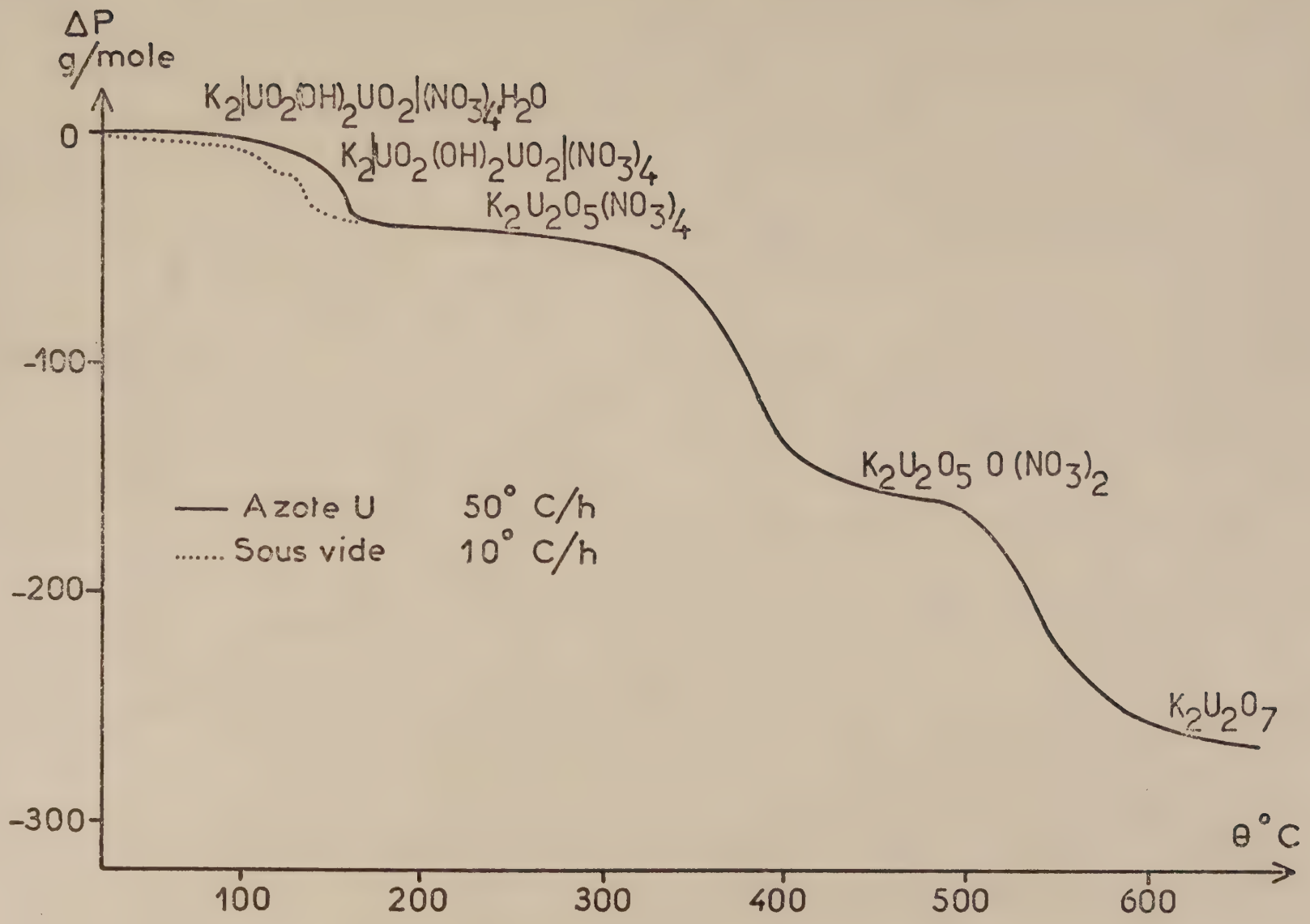

ΔP
g/mole
0
-100
-200
-300
$K_2[UO_2(OH)_2UO_2](NO_3)_4H_2O$
$K_2[UO_2(OH)_2UO_2](NO_3)_4$
$K_2U_2O_5(NO_3)_4$
$K_2U_2O_5O(NO_3)_2$
$K_2U_2O_7$
Azote U 50° C/h
Sous vide 10° C/h
θ °C
100
200
300
400
500
600

Figure 20

TABLEAU II-11

Diagramme de diffraction X de $K_2U_2O_5(NO_3)_4$

d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
6,07	100	2,86	40
5,33	10	2,72	30
4,78	20	2,60	10
4,58	80	2,56	5
4,04	90	2,47	10
3,93	50	2,39	5
3,75	40	2,29	40
3,06	70	2,205	15
2,96	5		

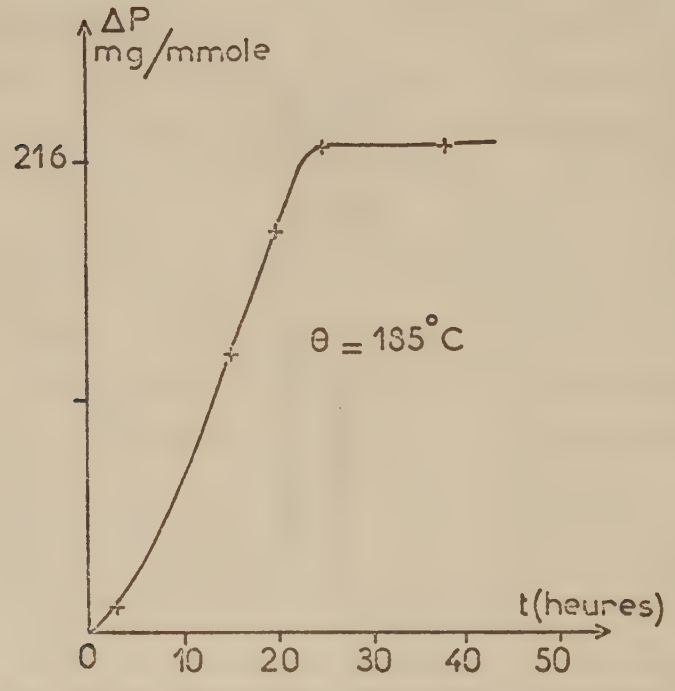


Figure 21

Cinétique de l'action de HNO_3 sur le diuranate $K_2U_2O_7$.

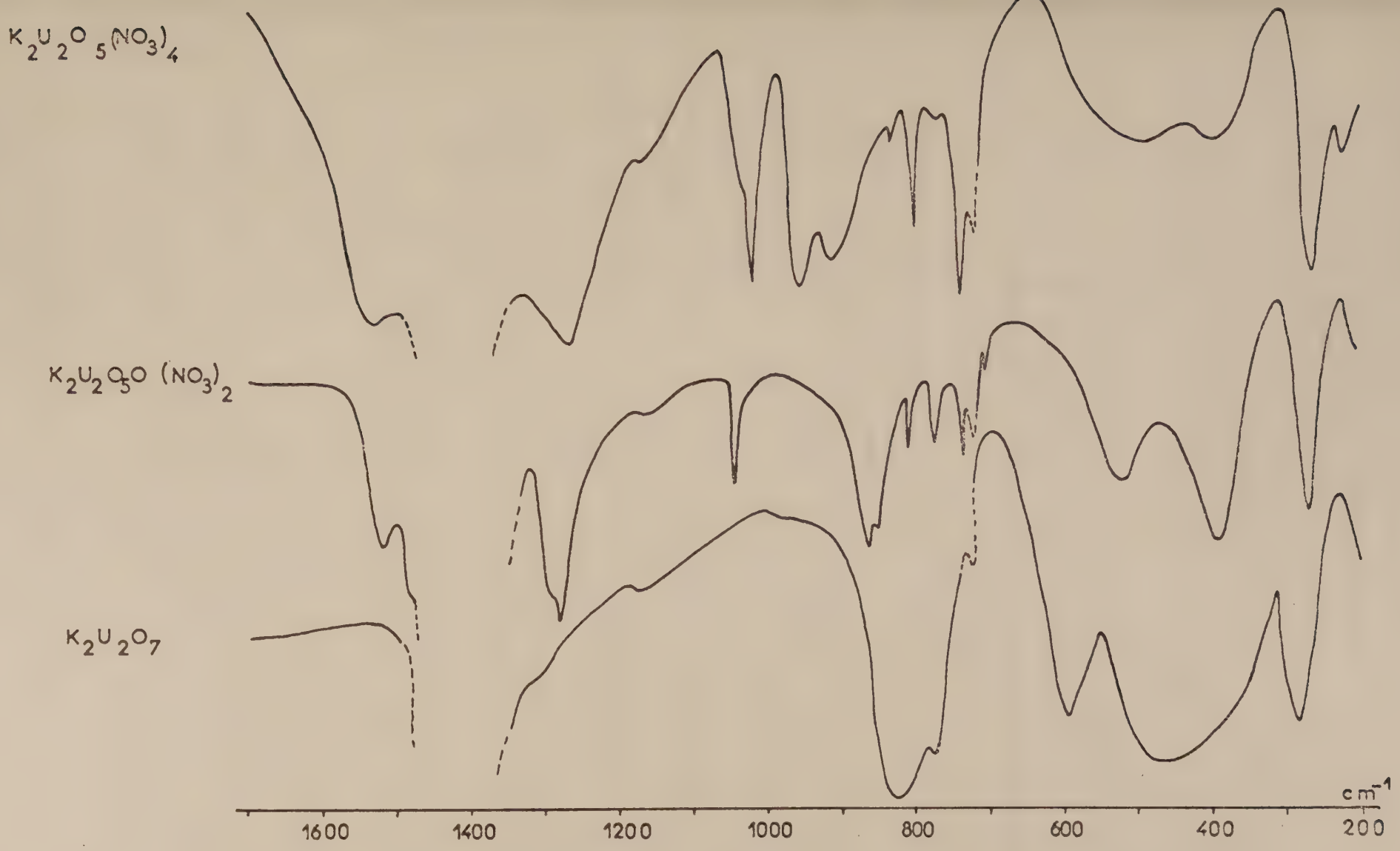


Figure 22

Spectres infrarouge du tétranitrate de diuranyle et de potassium, du nitrato diuranate et du diuranate de potassium

TABLEAU II-12

Spectres de vibration du nitrate double de diuranyle et de potassium et du nitratodiuranate de potassium

$K_2U_2O_5(NO_3)_4$	$K_2U_2O_5O(NO_3)_2$		Attributions
I. R.	I. R.	Raman	
1500 à 1550 TF, large	1518 m		$\nu 4$ NO_3
		1441 tf 1489 tf	
1350 F 1295 TF	1292 f 1282 F		$\nu 1$ NO_3
1030 F	1045 m	1052 f 1044 m	$\nu 2$ NO_3
948 TF 915 F	863 F 850 m	864 f 842 m	νas^+ O-U-O νas^- O-U-O
805 m	810 f		$\nu 6$ NO_3
830 tf 780 tf	772 m	799 TF	νs^+ O-U-O νs^- O-U-O
748 F	738 f	751 tf 741 tf 734 tf	$\nu 3$ NO_3
	705 tf	706 tf	$\nu 5$ NO_3
585 ep		564 m, large	
495 TF 390 F, large	525 F 390 TF	472 376 tf	ν U-O pont
		337 tf 329 tf	
270 F 220 f	272 F	292 m	δ O-U-O

2) Le nitrato diuranate de potassium

La décomposition thermique du nitrate double de diuranyle et de potassium conduit (figure 20), vers 260° C, au nitrato diuranate de potassium, selon :

$$K_2U_2O_5(NO_3)_4 \rightarrow K_2U_2O_5O(NO_3)_2 + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2$$

Ce composé est également obtenu par thermolyse, sous vide, vers 240° C, du complexe trinitrato d'uranyle et de potassium, selon :

$$2\ KUO_2(NO_3)_3 \rightarrow K_2U_2O_5O(NO_3)_2 + 4\ NO_2 + O_2$$

ou encore par synthèse en tube scellé, à 220° C, à partir d'un mélange $UO_3 + KNO_3$ parfaitement anhydre.

Le nitrato diuranate, jaune orangé, est lentement hydrolysable pour conduire, par exposition à l'humidité atmosphérique, au mélange $KNO_3 + UO_2(OH)_2,\ H_2O$.

Le diagramme de rayons X caractéristique du nitrato diuranate (Tableau II-13) se rapproche de celui du chloro diuranate $K_2U_2O_5OCl_2$ isolé par J. LUCAS (15) et isotype de $Cs_xUO_2OCl_x$ (x = 0, 9) dont J. G. ALLPRESS a résolu la structure (12). Ces composés comportent une structure en chaîne dans laquelle les uranyles sont reliés par des doubles ponts oxygènes et des ponts mixtes oxygène-chlore (figure 1, page 3)

Le spectre infrarouge du nitrato diuranate (Tableau II-12) -à l'exception des bandes caractéristiques des groupements nitrato- est très voisin de celui de $K_2U_2O_5OCl_2$. Les vibrations de ponts oxygènes donnent lieu à deux bandes très intenses vers 390 et 525 cm^{-1} tandis que les élongations des groupements uranyles voient leur fréquence considérablement abaissée par rapport à celle de $K_2U_2O_5(NO_3)_4$ en raison de la forte complexation par l'oxygène dans le plan équatorial (15) : le nitrato diuranate apparaît donc comme un intermédiaire

TABLEAU II-13

Diagramme de diffraction X de

$K_2U_2O_5O(NO_3)_2$

d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
9,08	90	2,99	90
7,06	80	2,69	10
6,19	100	2,56	35
4,50	60	2,52	20
4,21	5	2,275	35
3,83	10	2,238	5
3,60	5	2,183	10
3,53	70	2,094	25
3,47	40	2,071	15
3,23	20	2,040	5
3,09	20	1,973	5
3,07	20	1,899	5

TABLEAU II-14

Diagramme de diffraction X de

$Cs_2|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4, H_2O$

d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
8,67	60	2,675	2
8,30	10	2,652	30
6,97	10	2,599	45
6,83	70	2,511	10
5,85	45	2,449	5
5,20	80	2,423	5
4,76	30	2,382	15
4,20	70	2,263	5
3,96	70	2,207	40
3,78	30	2,179	30
3,63	5	2,127	20
3,57	45	2,087	35
3,45	100	2,006	35
3,39	10	1,959	10
3,30	60	1,935	30
3,26	1	1,901	20
3,14	20	1,872	15
2,881	45	1,852	10
2,800	10	1,832	10

TABLEAU II-16 Spectres infrarouge des complexes de l'ammonium et du césium.

$Cs_2\|UO_2(OH)_2UO_2\|(NO_3)_4, H_2O$		$Cs_2U_2O_5(NO_3)_4$	$(NH_4)_2\|UO_2(OH)_2UO_2\|(NO_3)_4, H_2O$		$(NH_4)_2U_2O_5(NO_3)_4$	Attributions
Hydrate	Deuterate		Hydrate	Deuterate		
3650 tf 3615 F 3580 tf 3555 F	2720 tf 2690 F 2640 f 2600 f		3550 m 3460 m	2620 m 2560 m		ν_{O-H} et ν_{O-D}
3400 f(1) 3180 F(1)	2540 f(1) 2370 F(1)		3230 F(1)	2420 m(1)		ν_{O-H_2} et ν_{O-D_2}
			env. 3200	3220 m	3280 m	νNH_4^+
1780 f 1740 f	1780 f 1740 f 1610 tf	1765 f 1730 f 1610 tf	1780 f 1748 f	1780 f 1745 f	1760 1730 1610 tf	$(\nu_2 + \nu_3)$ NO_3 $(\nu_2 + \nu_5)$ NO_3 $2\nu_6$ NO_3
1618 f	1185 m		1620 f	1190 f		δOH_2
1550 1535 TF	1550 1530 TF	1525 TF	1540 TF	1535 TF	1525 TF	ν_4 NO_3
			1420 f	env. 1400 f	1400 m	νNH_4^+
1290 1270 TF	1290 1270 TF	env. 1300 ep 1270 TF	1335 F 1290 1275 TF	1345 F 1285 TF	1260 F(1)	ν_1 NO_3
				1122 f 1085 f		?

TABLEAU II-16 (suite)

$Cs_2\|UO_2(OH)_2UO_2\|(NO_3)_4, H_2O$		$Cs_2U_2O_5(NO_3)_4$	$(NH_4)_2\|UO_2(OH)_2UO_2\|(NO_3)_4, H_2O$		$(NH_4)_2U_2O_5(NO_3)_4$	Attributions
Hydrate	Deuterate		Hydrate	Deuterate		
1035 F 1025 tf	1035 F 1025 f	1035 ep 1022 F	1052 f 1040 m 1032 F	1052 f 1040 m 1032 F	1020 F	ν_2 NO_3
918 TF	918 TF	958 TF 900 m	935 925 TF	940 925 TF	950 TF 920 ep	ν_{as}^+ O-U-O ν_{as}^- O-U-O
env. 875 env. 790 ep	650 m 575 f		880 m 810 m	645 F 600 F		δ U-O-H et δ U-O-D
842 tf 825 tf	835 tf 820 tf	775 tf	860 tf 852 tf	858 tf 850 tf		ν_s^- O-U-O ν_s^+ O-U-O
810 m	809 m	805 m	env. 810 m	810 m	790 m	ν_6 NO_3
750 tf 745 F	750 f 745 F	740 F	750 tf 745 F	750 tf 742 F	750 F	ν_3 NO_3
625 f 522 m	500 ep masquée		640 m 545 f	475 f masquée		γ U-O-H libration H_2O
455 TF 425 m	430 TF 380 m	490 F(l) 410 F(l)	433 TF 385 m	415 TF 370 ep	env. 500 m(l) env. 440 m(l)	ν_{U-O} ponts hydroxyle et oxygène
265 TF 225 f	262 F	275 F 225 f	260 TF 235 F	260 TF	265 F	δ O-U-O

TABLEAU II-15

Diagramme de rayons X de
$(NH_4)_2|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_4, H_2O$.

d(Å)	I/Io	d(Å)	I/Io
8,50	50	3,30	50
8,12	30	3,05	5
7,65	25	2,99	10
6,25	70	2,83	60
6,13	60	2,76	30
4,81	100	2,72	10
4,54	50	2,59	25
4,49	60	2,39	30
4,33	30	2,35	30
4,13	35	2,28	5
3,93	25	2,25	10
3,83	70	2,23	5
3,57	10	2.19	20
3.35	10	2.11	50

entre le tétranitrate $K_2U_2O_5(NO_3)_4$ et le diuranate $K_2U_2O_7$ et présente probablement une structure dérivée de celle des chloro diuranates.

La décomposition thermique du nitrato diuranate, à 480° C, conduit au tétrauranate, selon :

$$2\ K_2U_2O_5O(NO_3)_2 \rightarrow K_2U_4O_{13} + 2\ KNO_3 + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2$$

Le tétrauranate est caractérisé par son diagramme X et KNO_3 par son spectre I. R.. Le mélange conduit, à une température plus élevée, à $K_2U_2O_7$ (figure 20).

J. LUCAS (15) avait observé une réaction analogue :

$$2\ K_2U_2O_5OCl_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{500°\ C} K_2U_4O_{13} + 2\ KCl + Cl_2$$

IV - LES NITRATES DOUBLES DE DIURANYLE ET D'AMMONIUM OU DE CESIUM HYDRATES

Nous les avons préparés, soit par synthèse directe, soit à partir du sel double d'uranyle et de l'hydroxyde d'uranyle, méthode préférable dans le cas du complexe avec l'ammonium. Le complexe du rubidium n'a pas été obtenu à l'état pur.

Leurs diagrammes X sont donnés dans les tableaux II-14 et II-15. Leurs spectres infrarouge sont très proches de celui du complexe du potassium ; les fréquences observées sont rassemblées dans le tableau II-16.

TROISIEME PARTIE

NOUVEAUX HALOGENO COMPLEXES ALCALINS TETRANUCLEAIRES DE L'URANYLE

Nous avons étudié les systèmes $M_2UO_2X_4$-UO_3-H_2O (M = alcalin ; X = Cl, Br) dans le but d'isoler de nouveaux composés polynucléaires de l'uranyle, avec un taux de polymérisation croissant, a priori, avec le rapport $UO_3/M_2UO_2X_4$. La synthèse a été réalisée à l'état solide ; nous avons également opéré en solution aqueuse, en vue de préparer des monocristaux pour les études structurales.

Dans ces systèmes, existent deux séries de composés correspondant aux rapports respectifs : $UO_3/M_2UO_2Cl_4$ = 1 et 3, de formule brute $M_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O (M = Rb, Cs) et $M_2U_4O_{11}X_4$, 7 H_2O (M = K, Rb et X = Cl, Br ; M = NH_4 et X = Cl).

La structure cristalline d'un terme de chacune des deux séries a été déterminée : il s'agit, dans les deux cas, de composés tétranucléaires de l'uranyle.

CHAPITRE I

LES COMPLEXES $M_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O (M = Rb, Cs)

Préparation, étude structurale et spectres de vibration.

J. LUCAS a obtenu (15), par action du gaz HCl sur le diuranate de potassium $K_2U_2O_7$ ou le chlorodiuranate $K_2U_2O_5OCl_2$, le chlorure de diuranyle et de potassium $K_2U_2O_5Cl_4$; le spectre infrarouge de ce composé présente des bandes très larges (15)(36) ; les éclatements des vibrations provenant des modes ν_{as}O-U-O sont relativement importants, contrairement au cas de UO_2Cl_2, ce qui suggère que les groupements uranyles y sont parallèles : nous pensons donc que $K_2U_2O_5Cl_4$ comporte une structure soit en couche, soit en chaînes comme celle de $Cs_{0,9}UO_2OCl_{0,9}$ (12). Par hydratation, il se forme d'abord le complexe hydraté qui se "disproportionne" rapidement en un mélange de monomère $K_2UO_2Cl_4$, 2 H_2O, et d'un nouveau complexe : $K_2U_4O_{11}Cl_4$, 7 H_2O qui sera étudié dans le prochain chapitre ; ce phénomène n'a en fait pu être élucidé qu'après la détermination de la maille cristalline de ce dernier composé : en effet, les diagrammes de diffraction X, même enregistrés au compteur proportionnel, pas plus que les spectres infrarouge, ne permettent de déceler la présence du monomère dans le mélange.

Avec les cations rubidium et césium, nous avons au contraire obtenu des complexes moléculaires, de formule brute $M_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O que nous décrivons ici.

I - PREPARATION

Ces nouveaux complexes sont obtenus par addition, soit de chlorure alcalin au chlorure de dihydroxo diuranyle hydraté, soit d'hydroxyde $UO_2(OH)_2$ au complexe monomère $M_2UO_2Cl_4$, $n\ H_2O$:

$$|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2,\ 4\ H_2O + 2\ MCl \rightarrow M_2U_2O_5Cl_4,\ 2\ H_2O + 3\ H_2O$$

$$M_2UO_2Cl_4,\ n\ H_2O + UO_2(OH)_2 \rightarrow M_2U_2O_5Cl_4,\ 2\ H_2O + n-1\ H_2O$$

(M = Rb ; n = 2 et M = Cs ; n = 0).

Les réactions se produisent, vers 30° C, sous une humidité relative de l'ordre de 80 %, après broyage prolongé des constituants ; elles sont complètes au bout d'environ 24 heures pour le complexe du rubidium, de quelques jours pour celui du césium.

Les complexes sont vert pâle, fortement fluorescents. Ils sont isotypes et cristallisent (Tableau III-1) dans le système monoclinique, avec les paramètres :

$Rb_2U_2O_5Cl_4,\ 2\ H_2O$: a = 8, 540(11) ; b = 8, 096(8) ; c = 21, 735(32) Å
β = 111°, 74(11)

$Cs_2U_2O_5Cl_4,\ 2\ H_2O$: a = 8, 82(2) ; b = 8, 27(1) ; c = 22, 17(4) Å
β = 112°, 03(10)

II - ETUDE STRUCTURALE

Une étude préalable des spectres de vibration montre l'absence de ponts hydroxo et la présence probable de ponts oxygène.

L'étroitesse des bandes d'absorption infrarouge de ces composés et la faible valeur des éclatements des fréquences uranyle suggèrent une structure moléculaire.

TABLEAU III-1

Distances réticulaires calculées et observées pour

$Rb_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/Io
002	10,14	10,095	7
$\bar{1}02$	7,77	7,796	100
011	7,56	7,515	ep
012	6,32	6,316	2
$\bar{1}11$	5,86	5,875	13
110 $\bar{1}12$	5,66	5,666 5,616	60
102	5,35	5,349	2
111	5,11	5,115	23
004 $\bar{1}13$	5,07	5,047 5,041	ep
112	4,45	4,463	5
$\bar{1}14$	4,38	4,389	12
014 $\bar{2}02$	4,28	4,283 4,269	20
020	4,05	4,048	10
$\bar{1}15$ $\bar{2}12$ 022	3,770	3,797 3,776 3,757	80
$\bar{1}21$	3,657	3,658	ep
$\bar{1}06$ 120 $\bar{1}22$	3,607	3,616 3,606 3,593	27
$\bar{2}14$	3,496	3,512	20
023	3,477	3,469	ep
$\bar{1}23$	3,432	3,428	5
114	3,356	3,354	18
202	3,300	3,299	25
$\bar{2}15$ 122 $\bar{2}06$	3,232	3,263 3,228 3,221	10
024	3,158	3,158	7
016	3,108	3,107	23
212	3,052	3,055	7
123	2,978	2,977	10
$\bar{2}22$	2,931	2,937	ep
$\bar{2}21$	2,916	2,914	ep
$\bar{2}23$ $\bar{1}17$	2,903	2,900 2,899	23
025	2,867	2,859	ep

La formulation $M_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O ne correspondant qu'à une coordinence 4 des uranyles, on ne pouvait exclure une condensation plus élevée permettant d'obtenir la coordinence 5, plus fréquemment rencontrée. Seule l'étude radiocristallographique sur monocristal pouvait apporter une réponse définitive.

1) Partie expérimentale

La cristallisation d'une solution aqueuse de chlorure d'uranyle en grand excès contenant : $Rb_2UO_2Cl_4$ et UO_3 en proportions stoechiométriques conduit à des monocristaux de $Rb_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O ; ils sont alors mêlés à du chlorure d'uranyle trihydraté (éliminé par lavage à l'alcool isopropylique ou à l'éther), du monomère $Rb_2UO_2Cl_4$, 2 H_2O (soluble dans l'acétonitrile) et des cristaux aciculaires jaunes de chlorure de dihydroxo diuranyle que nous avons séparés manuellement par triage sous microscope. Le diagramme de diffraction X du mélange montre qu'il se forme également une très faible quantité du complexe $Rb_2U_4O_{11}Cl_4$, 7 H_2O étudié dans le chapitre suivant.

Les cristaux obtenus sont verts, fluorescents ; ils se présentent sous forme de prismes hexagonaux comportant des troncatures à leurs extrémités. Leur direction d'allongement correspond à l'axe cristallographique b.

L'étude préliminaire montre que $Rb_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O cristallise (tableau III-1) dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (C_{2h}), comme le montrent les conditions d'existence : h0l : l = 2n et 0k0 : k = 2n.

La densité mesurée par déplacement dans CCl_4 : $d_{obs} = 4,27$ conduit à huit uraniums par maille ($d_{calc} = 4,30$) ; à la longueur d'onde λ MoKα = 0,7107 Å, le coefficient d'absorption linéaire est $\mu_1 = 409,8\ cm^{-1}$.

Les intensités de 2670 réflexions non nulles ont été mesurées dans les limites d'enregistrement :

$1 \leq \theta \leq 30°$ $\quad -12 \leq h \leq 12$ $\quad 0 \leq k \leq 11$ $\quad 0 \leq l \leq 25$

à partir d'un monocristal de dimensions : 0,17 x 0,13 x 0,13 mm. Nous avons conservé les 2519 réflexions indépendantes répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 2$, dont l'intensité a été corrigée des facteurs de Lorentz et de polarisation.

2) Résolution de la structure

La structure a été résolue, comme celle du nitrate de dihydroxo diuranyle, par la méthode de l'atome lourd. Les lignes et sections de Harker de la fonction de Patterson relatives aux vecteurs interatomiques de même espèce : $\pm(0,\ 1/2\pm2y,\ 1/2)$ et $\pm(2x,\ 1/2,\ 1/2+2z)$, combinées aux vecteurs interatomiques $\pm(2x,\ \pm(2y),\ 2z)$ permettent de déterminer les coordonnées atomiques des deux uraniums indépendants, au signe et à une demi translation de maille près ; la solution :

U_1 : $x_1 = 0,0583$ $\quad y_1 = 0,11667$ $\quad z_1 = 0,4417$

U_2 : $x_2 = 0,3000$ $\quad y_2 = 0,2750$ $\quad z_2 = 0,1250$

permet de retrouver, avec précision, les pics les plus intenses de la fonction de Patterson, et conduit à un facteur de reliabilité R = 0,33 convergeant à R = 0,27 après quatre cycles d'affinement sur les positions avec un coefficient d'agitation thermique imposé $B = 1 \mathring{A}^2$.

Un calcul de série de Fourier différence tridimensionnelle à partir des positions de l'uranium permet de localiser facilement les atomes de rubidium. Le sous-programme SEARCH du programme ORTEP permet de sélectionner, parmi les nombreux pics encore observés, ceux qui correspondent réellement aux positions des atomes de chlore, grâce au calcul de leur distance aux atomes d'uranium.

L'introduction des atomes de rubidium et de chlore abaisse, après quatre cycles d'affinement des positions et des coefficients d'agitation thermique isotrope, le facteur de reliabilité à la valeur R = 0,12.

TABLEAU III-2

Positions des atomes en fraction de maille et coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\beta \times 10^4$) pour le complexe $Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2, 2H_2O$.

Atome	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U(1)	0.05736(9)	0.11733(10)	0.43888(4)	0,684(12)	0,685(12)	0,097(2)	-0.064(11)	0,112(3)	0,005(4)
U(2)	0.30199(10)	0,27395(10)	0.12944(4)	0,751(12)	0,617(12)	0,110(2)	0.083(11)	0,117(4)	0,028(4)
O(101)	0,8939(17)	0.2617(20)	0.4273(8)	0,72(23)	0.71(25)	0.26(5)	0.14(21)	0.26(9)	0.03(9)
O(102)	0.7752(17)	0.4756(19)	0.0523(7)	0.64(23)	0.86(26)	0.15(4)	-0,09(20)	0.15(8)	-0.03(9)
O(201)	0.1597(21)	0,1173(21)	0.1354(8)	1,78(35)	0.81(27)	0,25(5)	-0,14(27)	0,42(11)	0.17(11)
O(202)	0,4565(18)	0.4206(19)	0.1283(8)	0,87(25)	0.82(27)	0.21(5)	0,10(21)	0,24(9)	0,11(9)
O(p)	0,1079(18)	0,4075(18)	0.0485(7)	1,03(25)	0.75(26)	0,12(4)	0,15(21)	0,21(8)	-0.05(8)
O(w1)	0.5262(19)	0,0581(19)	0.1495(8)	1,29(29)	0.59(24)	0.24(5)	0,69(23)	0,29(10)	0,10(9)
O(w2)	0.7907(28)	0,1758(25)	0,1257(14)	1.93(45)	0,94(35)	0.74(12)	0,19(34)	0,52(19)	0,13(7)
Cl(1)	0,1541(7)	0,2808(8)	0.3460(3)	1,01(9)	1.18(10)	0.13(1)	-0,18(8)	0,17(3)	0,06(3)
Cl(2)	0,4763(7)	0,2498(8)	0,2634(2)	1,08(9)	1.17(11)	0,09(1)	0,19(8)	0,07(2)	0,05(3)
Cl(3)	0,2965(8)	0,1393(8)	0,0097(3)	1,45(10)	1,30(11)	0,10(1)	0,68(9)	0,20(3)	0,09(3)
Cl(4)	0.1370(7)	0,4873(8)	0,1870(3)	1,14(9)	1,17(10)	0,10(1)	0,46(8)	0,15(3)	0,03(3)
Rb(1)	0,5642(3)	0,2440(3)	0,4360(1)	0,99(3)	1,13(4)	0,21(1)	0,12(3)	0,16(1)	-0,00(1)
Rb(2)	0,8046(3)	0,4360(3)	0,2401(1)	1,08(4)	1,59(5)	0,20(1)	0,08(4)	0,18(1)	-0,06(1)

TABLEAU III-3

Coefficients d'agitation thermique B équivalents ($\mathring{A}^2$)
et déplacements quadratiques moyens ($\mathring{A}$)
suivant les axes principaux des ellipsoïdes.

Atome	B_{eq}	$RMSD_1$	$RMSD_2$	$RMSD_3$
U(1)	1,673	0,133	0,146	0,156
U(2)	1,748	0,137	0,147	0,161
O(101)	2,490	0,122	0,159	0,233
O(102)	2,105	0,135	0,166	0,185
O(201)	3,249	0,106	0,215	0,256
O(202)	2,480	0,147	0,155	0,220
O(p)	2,015	0,110	0,169	0,189
O(w1)	2,774	0,071	0,203	0,243
O(w2)	6,414	0,172	0,239	0,395
Cl(1)	2,555	0,143	0,179	0,210
Cl(2)	2,564	0,135	0,188	0,209
Cl(3)	2,799	0,129	0,150	0,259
Cl(4)	2,522	0,142	0,151	0,229
Rb(1)	3,003	0,171	0,198	0,213
Rb(2)	3,385	0,179	0,200	0,237

Un nouveau calcul de série de Fourier différence permet de localiser, par la même méthode, les atomes d'oxygène.

L'affinement de toutes les positions et des coefficients d'agitation thermique, supposés anisotropes pour tous les atomes, converge normalement -après correction de l'absorption, en assimilant le cristal à une sphère- pour conduire à une valeur finale R = 0, 070 (R_W = 0, 058).

Les variations des paramètres de position et d'agitation thermique sont alors inférieures à 0, 1σ et la série de Fourier différence finale ne comporte pas de pics d'intensité supérieure à 2 e.$\mathring{A}^{-3}$, sauf à proximité immédiate de l'uranium où on atteint 4 e$\mathring{A}^{-3}$.

Les positions atomiques finales, avec les coefficients d'agitation thermique anisotropes, sont données dans le Tableau III-2 ; les facteurs d'agitation thermique isotrope B équivalents, ainsi que les amplitudes moyennes de vibration sont rassemblés dans le Tableau III-3.

3) Description de la structure

La structure du complexe $Rb_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O met en évidence des groupements tétranucléaires discrets $|(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2|^{4-}$ reliés par des liaisons hydrogènes et des ions Rb^+.

a) Les groupements tétranucléaires

Les motifs tétranucléaires discrets sont représentés sur la figure 23. On remarque les quatre groupements uranyles, pratiquement linéaires et parallèles entre eux, reliés, dans leur plan équatorial, par des ponts mixtes ; les autres coordinats, Cl(t) et O(w1) se trouvent également dans le plan équatorial des uranyles qui sont ainsi pentacoordinés.

L'ion tétranucléaire peut être décrit à partir de la condensation de quatre motifs $|UO_2OCl_3Y|$ (Y = H_2O ou O) ayant la forme d'une

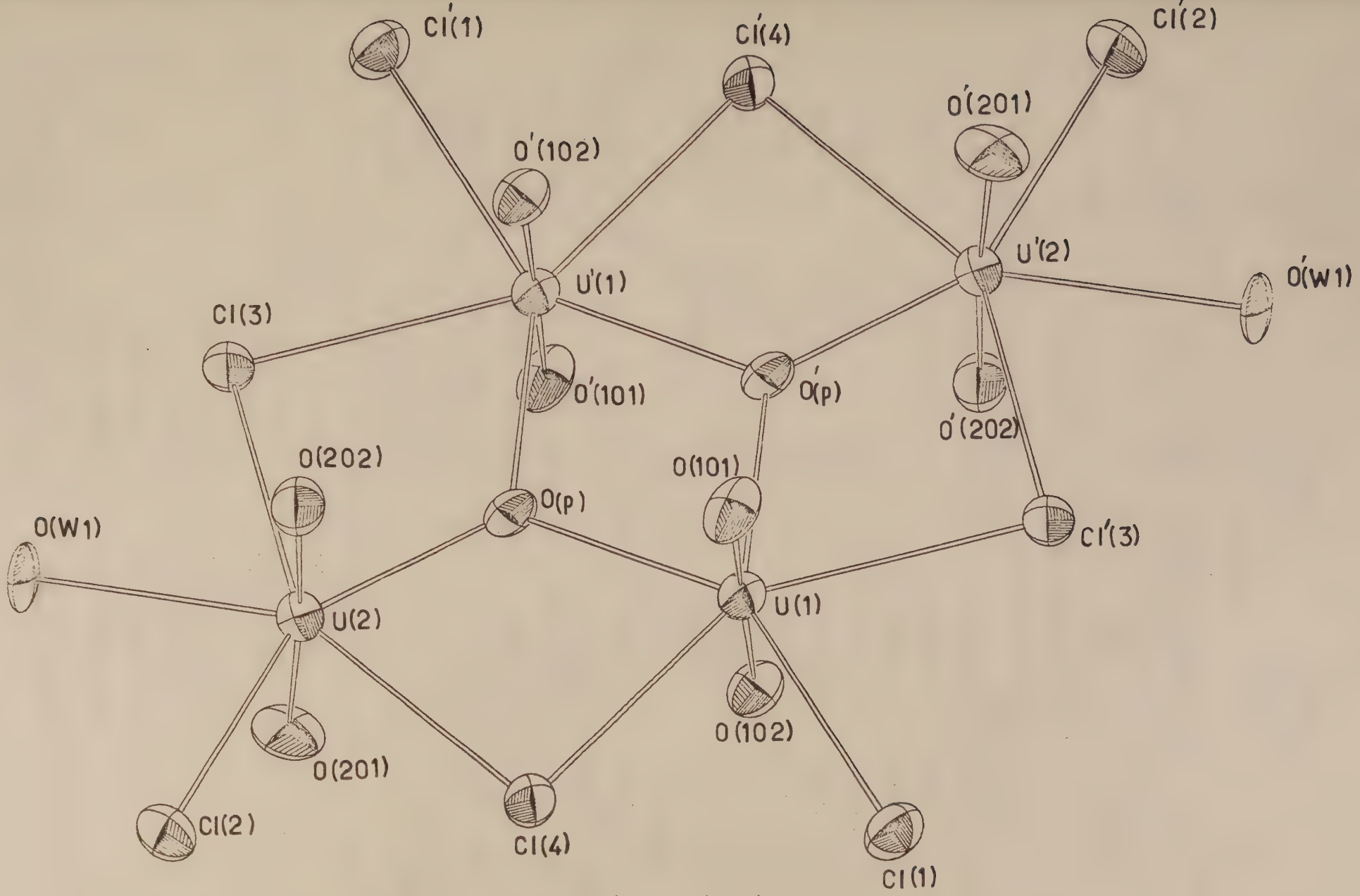


Figure 23 - Motif tétranucléaire de $Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2, 2H_2O$

TABLEAU III-4

$Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2, 2H_2O$

Environnement des uranyles			
Distances (Å)		Angles (° décimaux)	
U(1) - O(101)	1,767(15)	O(101)-U(1)-O(102)	177,70(72)
U(1) - O(102)	1,787(15)		
U(1) - O(p)	2,289(15)	O(p) -U(1)-O'(p)	72,19(54)
U(1) - O'(p)	2,268(15)	O'(p) -U(1)-Cl'(3)	70,93(34)
U(1) - Cl'(3)	2,845(5)	Cl'(3) -U(1)-Cl(1)	73,55(18)
U(1) - Cl(1)	2,781(6)	Cl(1) -U(1)-Cl(4)	72,60(18)
U(1) - Cl(4)	2,825(5)	Cl(4) -U(1)-O(p)	70,87(34)
U(2) - O(201)	1,794(18)	O(201)-U(2)-O(202)	175,42(78)
U(2) - O(202)	1,783(16)		
U(2) - O(p)	2,203(12)	O(p) -U(2)-Cl(4)	72,51(35)
U(2) - Cl(4)	2,800(6)	Cl(4) -U(2)-Cl(2)	74,62(18)
U(2) - Cl(2)	2,743(4)	Cl(2) -U(2)-O(w1)	71,72(38)
U(2) - O(w1)	2,509(16)	O(w1) -U(2)-Cl(3)	68,92(37)
U(2) - Cl(3)	2,804(6)	Cl(3) -U(2)-O(p)	72,60(35)

Angles des ponts	
U(1)-Cl(4)-U(2)	90°56(24)
U(2)-Cl(3)-U'(1)	89°74(20)
U(1)-O(p) -U'(1)	107°81(31)
U(1)-O(p) -U(2)	125°71(4)
U(2)-O(p) -U'(1)	126°13(18)

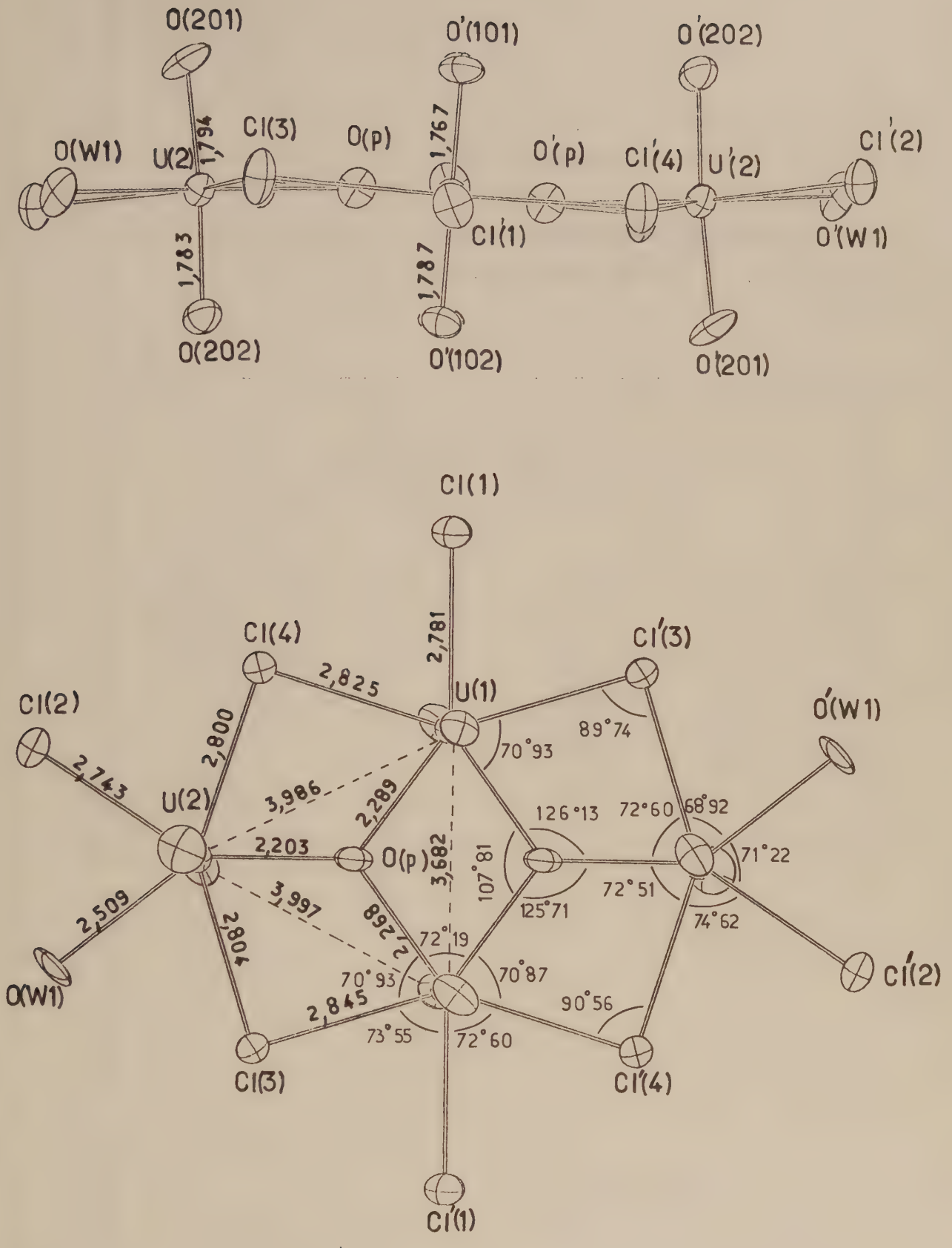


Figure 24

Projections dans le plan équatorial des uranyles et perpendiculairement à celui - ci.

TABLEAU III-5

Distances interatomiques dans le motif anionique entre atomes non liés.

	U(1) - U'(1)	3,682	
	U(1) - U(2)	3,986(1)	
	U(2) - U'(1)	3,997(1)	
O(p) - O'(p)	2,685	Cl(3) - O(w1)	3,016(15)
O'(p) - Cl'(3)	3,003(17)	O(w1) - Cl(2)	3,082(19)
Cl'(3) - Cl(1)	3,369(7)	Cl(2) - Cl(4)	3,360(7)
Cl(1) - Cl(4)	3,320(8)		
Cl(4) - O(p)	2,997(16)		

TABLEAU III-6 Equations des plans moyens et distances des atomes par rapport à ces plans.

Nom	Plan moyen des coordinats de U(1)		Plan moyen des coordinats de U(2)		Plan moyen du motif tétranucléaire	
Equation	-0,734 x + 0,669 y - 0,116 z = 1,720		0,678 x - 0,733 y - 0,050 z = - 3,667		-0,726 x + 0,685 y - 0,050 z = 2,414	
Atomes	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan distance (Å)	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan distance (Å)	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan distance (Å)
U(1)	0,0011 (9)			0,4003 (9)	0,0000 (9)	
U(2)		-0,1485 (9)	0,0018 (9)		0,0056 (9)	
O(101)		-1.766 (16)		2,132 (16)		-1,761 (16)
O(102)		1,787 (15)		-1,353 (15)		1,782 (15)
O(201)		1,613 (19)		-1,791 (19)		1,786 (19)
O(202)		-1,916 (16)		1,775 (16)		-1,773 (16)
O(p)	0,057 (16)		0,193 (15)		0,078 (16)	
O'(p)	0,062 (16)			0,670 (15)	-0,078 (16)	
Cl(1)	0,052 (6)			0,210 (6)	0,141 (6)	
Cl(2)		-0,634 (6)	0,002 (6)		-0,295 (6)	
Cl(3)		0,189 (7)	-0,055 (7)		0,209 (7)	
Cl'(3)	-0,070 (7)			0,918 (7)	-0,209 (7)	
Cl(4)	-0,065 (6)		-0,059 (6)		0,123 (6)	
O(w1)		-0,313 (17)	-0,111 (17)		-0,091 (17)	

bipyramide pentagonale et mettant, dans le plan équatorial, soit deux, soit trois arêtes en commun avec leurs voisins : les oxygènes O(p) appartiennent à trois motifs et les trois liaisons O(p)-uranyle ont une disposition pratiquement trigonale. L'une des trois distances uranium-oxygène en pont : U(2)-O(p) est significativement différente des deux autres en raison de la répulsion entre les atomes O(p) et O'(p) du double pont entre U(1) et U'(1) ; les atomes d'oxygène forment avec les atomes de chlore Cl(p) des doubles ponts mixtes reliant les atomes U(1)-U(2), U(1)-U'(1), U'(1)-U(2) et U'(1)-U'(2).

Les distances moyennes U-O (Tableau III-4 et figure 24) dans les uranyles sont de 1,78 Å, les écarts à cette valeur ne sont pas significatifs, compte tenu des valeurs des écarts-types. Les distances moyennes U-Cl(p) = 2,82 Å et U-Cl(t) = 2,76 Å sont en bon accord avec les valeurs observées par exemple dans $Cs_{0,9}UO_2OCl_{0,9}$ (12) et $|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2(H_2O)_4$ (17) respectivement.

Les cinq coordinats reliés à l'uranium U(1) sont presque coplanaires (Tableau III-6). Pour les coordinats de l'uranium U(2) les écarts au plan moyen, plus importants, ne dépassent cependant pas 0,19(1) Å.

Les plans moyens des deux pentagones centrés sur U(1) et U(2) forment un angle de 10°7 ; leur angle avec le plan moyen du motif complet est de 3°9 et 6°9.

b) Liaisons intermoléculaires

L'empilement dans le cristal est représenté sur la figure 25. La cohésion du cristal se fait par l'intermédiaire de liaisons hydrogène et, surtout, par interaction entre les ions Rb^+ et les anions tétranucléaires $|(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2|^{4-}$.

α - Liaisons hydrogène

La molécule d'eau, dont l'oxygène est O(w1), est coordinée à l'uranium U(2) par l'intermédiaire d'un doublet libre de l'oxygène ;

Figure 25

Empilement dans la structure $Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2$, 2 H_2O : projection selon la direction b.

elle dirige ses hydrogènes d'une part vers l'oxygène de la molécule d'eau de cristallisation (d O...O = 2,67 Å ; A sur la figure 25), d'autre part vers un chlore Cl(2) appartenant à un autre motif, avec une distance O...Cl de 3,14 Å (B sur la figure 25).

La molécule d'eau de cristallisation O(w2), dont l'oxygène est lié à un hydrogène de O(w1), dirige ses propres hydrogènes vers des oxygènes uranyles O(102) et O(201) appartenant à deux motifs différents (C et D sur la figure 25).

β - Le polyèdre d'ions rubidium

Chaque motif tétranucléaire est encagé par 16 ions Rb^+ qui forment un polyèdre (figure 26) que l'on peut décrire comme un parallélépipède dont deux extrêmités sont terminées par des prismes, tandis que les deux plus grandes faces sont "coiffées" par un groupe de deux ions Rb^+. Le polyèdre possède ainsi une section hexagonale. Un tel"encagement" du motif polynucléaire a été mis en évidence par H. BRUSSET, NGUYEN QUY DAO et S. CHOUROU (61) dans leur étude structurale de $K_5(UO_2)_2F_9$: dans ce dernier cas, le polyèdre de coordination de l'ion fluorobinucléaire était constitué de 20 ions K^+ formant un prisme hexagonal terminé par deux pyramides trigonales.

γ - L'environnement du rubidium

La figure 27 représente l'environnement des ions Rb(1) et Rb(2). Ceux-ci ont un environnement 6+1 prismatique fortement déformé.

L'ion Rb(1) est entouré par les atomes O(w1), $Cl(3)^b$, O'(102) et O(202) qui forment une face du prisme "coiffée" par O(101) ; ces cinq atomes appartiennent, les deux premiers au motif centré en $1\ 1\ \frac{1}{2}$, les trois derniers au motif centré en $1\ 0\ \frac{1}{2}$; le prisme est complété (Tableau III-7) par les atomes Cl(1) et $Cl'(3)^a$ qui appartiennent au motif centré en $0\ 0\ \frac{1}{2}$. On peut également décrire ce polyèdre comme un octaèdre dont un sommet est éclaté (atomes Cl(1) et $Cl'(3)^a$).

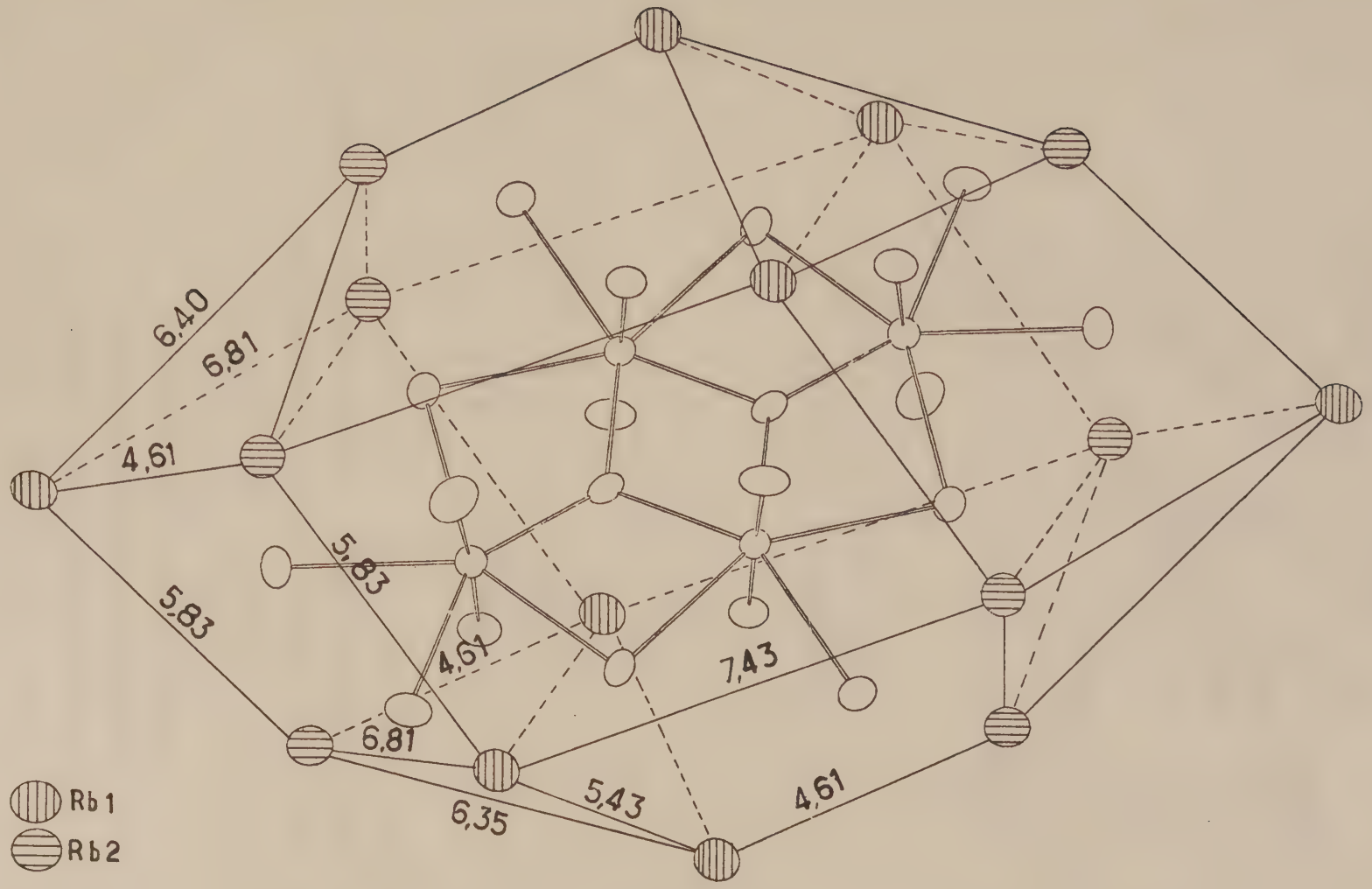


Figure 26

Polyèdre constitué par les ions rubidium.

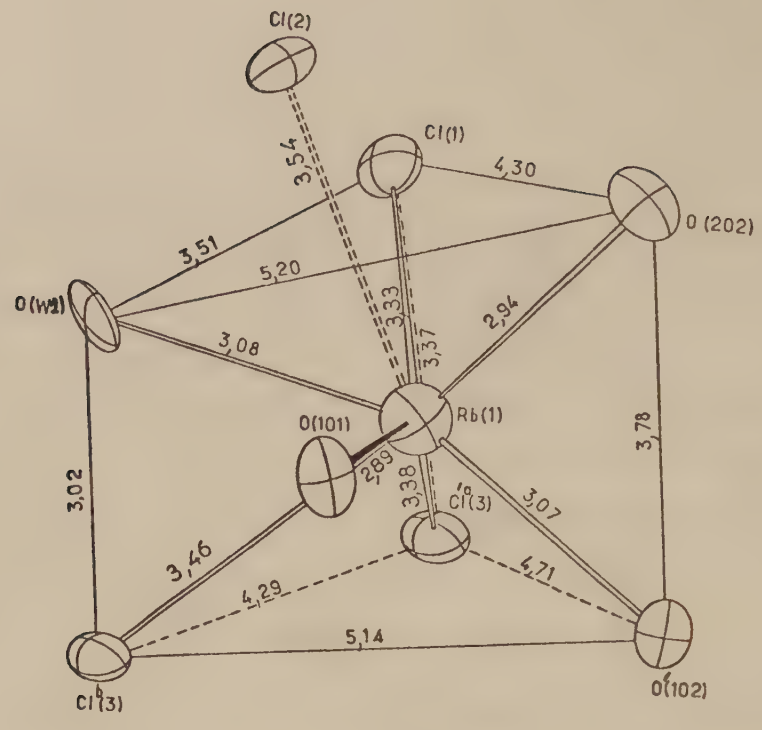


Figure 27 a

Environnement de l'ion Rb(1)

TABLEAU III-7 a

Angles autour de Rb(1).

O(101)-Rb(1)-O(202)	84°38	O(101)-Rb(1)-Cl(1)	142°53
O(101)-Rb(1)-O'(102)	78°10	O(101)-Rb(1)-Cl'($\overset{a}{3}$)	149°68
O(101)-Rb(1)-O(w1)	87°25	Cl(1)-Rb(1)-Cl'($\overset{a}{3}$)	60°28
O(101)-Rb(1)-Cl($\overset{b}{3}$)	75°92		

O(202)-Rb(1)-O(w1)	119°39
O(w1) -Rb(1)-Cl($\overset{b}{3}$)	54°52
Cl($\overset{b}{3}$) -Rb(1)-O'(102)	103°45
O(102)-Rb(1)-O(202)	77°84

L'atome Cl(2), second plus proche voisin, est pratiquement dans le plan Rb(1)-O(w1)-O(202); il appartient à l'environnement de Rb(2).

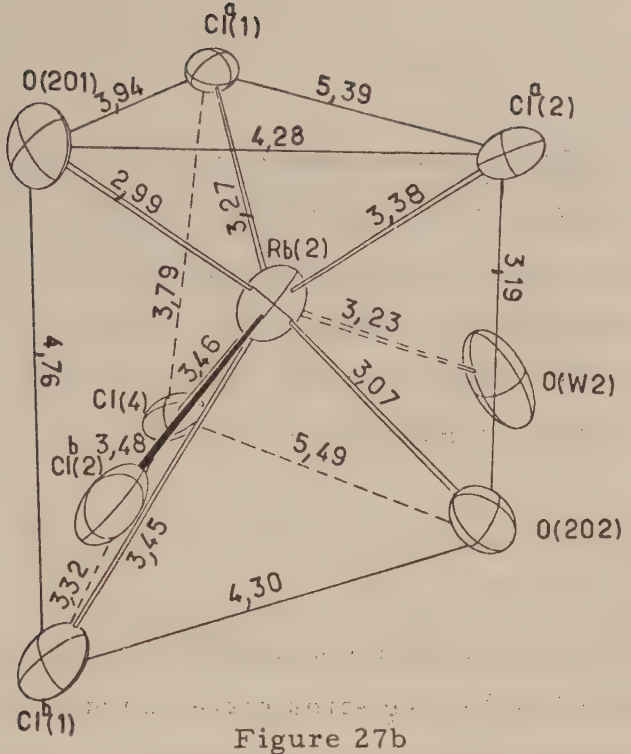


Figure 27b

Environnement de l'ion Rb(2).

TABLEAU III-7b

Angles autour de Rb(2).

$Cl(2)^{b}$-Rb(2)-O(201)	60°00	$Cl(2)^{b}$-Rb(2)-$Cl(1)^{a}$	137°61
$Cl(2)^{b}$-Rb(2)-$Cl(2)^{a}$	74°06	$Cl(2)^{b}$-Rb(2)-Cl(4)	123°32
$Cl(2)^{b}$-Rb(2)-O(202)	63°50	$Cl(1)^{a}$-Rb(2)-Cl(4)	68°54
$Cl(2)^{b}$-Rb(2)-$Cl(1)^{b}$	66°70		

O(201)-Rb(2)-$Cl(2)^{a}$	84°01
$Cl(2)^{a}$-Rb(2)-O(202)	59°12
O(202)-Rb(2)-$Cl(1)^{b}$	82°32
$Cl(1)^{b}$-Rb(2)-O(201)	95°60

La molécule d'eau O(w2), second plus proche voisin, coiffe la face Cl(1), Cl(2), O(202), Cl(4) : les angles O(w2)-Rb(2) avec les liaisons entre ces atomes et Rb(2) sont respectivement de 93, 92, 67 et 68° ; O(w2) appartient à l'environnement de Rb(1).

L'atome Rb(2) a un environnement du même type : la face O(201), $Cl(1)^{b}$, O(202), $Cl(2)^{a}$ est coiffée par un atome $Cl(2)^{b}$, tandis que le prisme est complété (Tableau III-8) par l'arête Cl(4), $Cl(1)^{a}$ L'atome Rb(2) relie quatre motifs discrets : les atomes O(202), $Cl(2)^{a}$ appartiennent au motif centré en 1 0 $\frac{1}{2}$; O(201) et $Cl(2)^{b}$ au motif 0 $\frac{1}{2}$ 0 ; Cl(4) et $Cl(1)^{b}$ au motif 0 0 $\frac{1}{2}$ et Cl(1) au motif 0 $-\frac{1}{2}$ 0.

III - SPECTRES DE VIBRATION

L'examen des spectres infrarouge des composés hydratés (figure 28, Tableau III-8) enregistrés entre 200 et 4000 cm^{-1} permet de conclure à l'absence de groupements hydroxo : on remarque en effet immédiatement l'absence de vibrations attribuables à des modes δ_{U-O-H} ou γ_{U-O-H}.

1) Vibrations uranyles

Rappelons que les quatre uranyles de chaque groupement tétranucléaire se répartissent en deux séries constituées : la première du groupement formé des atomes U(1), O(101), O(102) et du groupement qui s'en déduit par action du centre d'inversion, la seconde du groupement U(2), O(201), O(202) et de son centrosymétrique. Ces deux séries sont indépendantes l'une de l'autre, tant du point de vue cristallographique que par rapport aux éléments de symétrie du groupe ponctuel C_{2h} du motif tétranucléaire : le dénombrement des vibrations doit donc être effectué séparément pour les deux séries ; on considérera d'abord deux groupements uranyles équivalents et on multipliera par deux le nombre de vibrations calculées dans chaque classe : dans le groupe moléculaire, les modes ν_{as} étant obligatoirement antisymétriques par rapport au plan σ_h, tandis que les modes ν_s et δ sont au contraire symétriques par rapport à ce plan, on obtient la table de

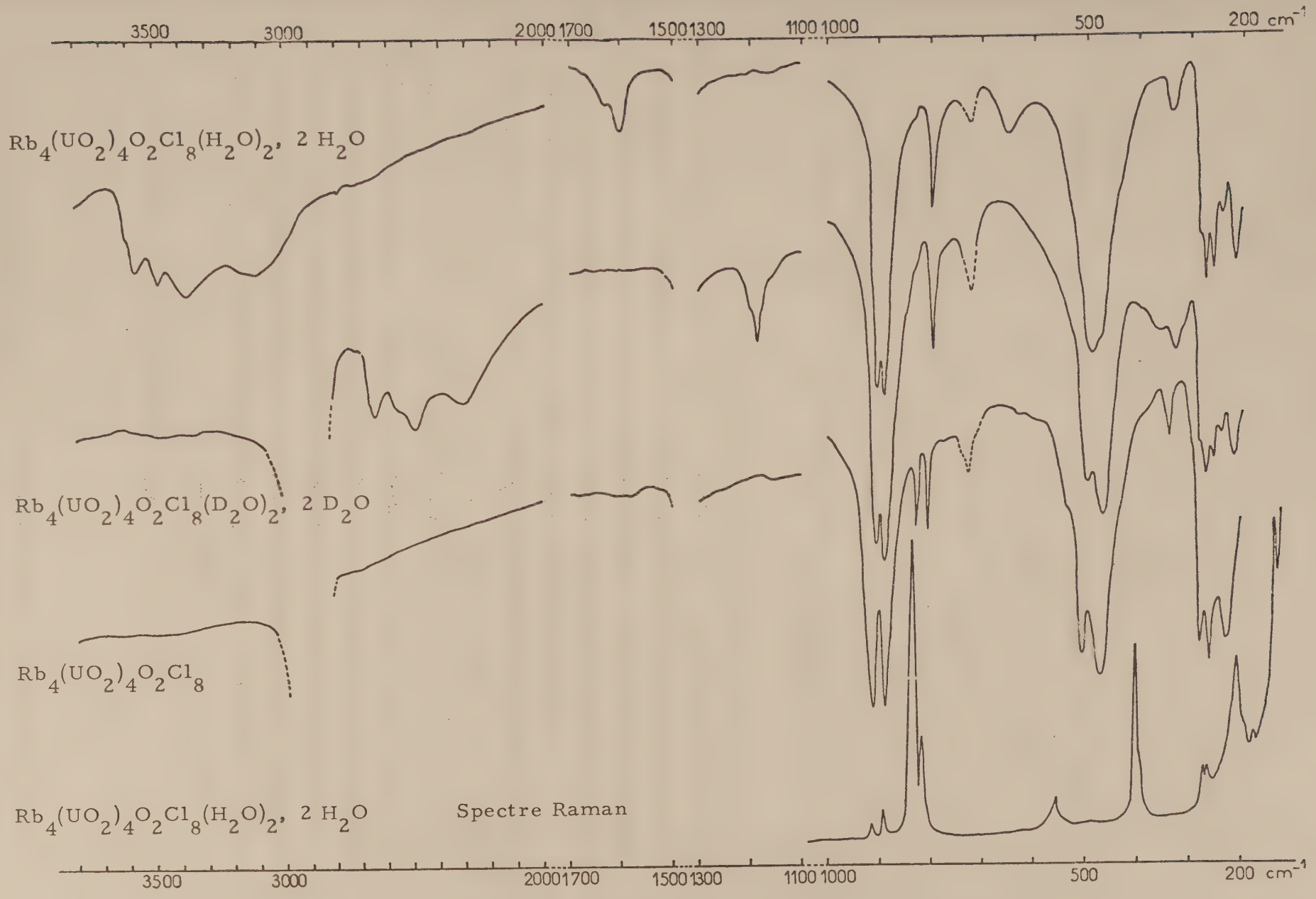
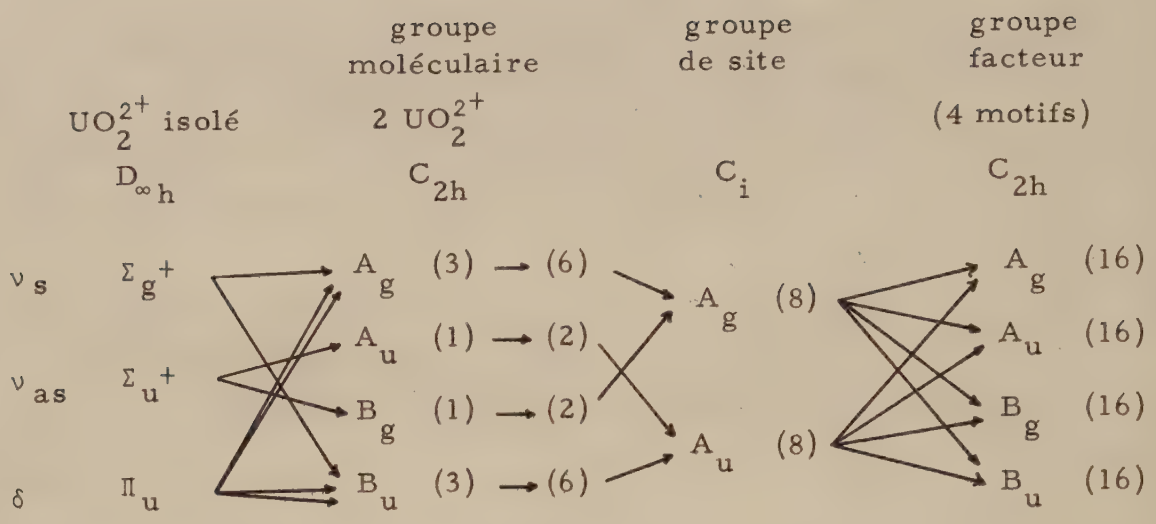

3500
3000
2000 1700
1500 1300
1100 1000
500
200 cm⁻¹
Rb4(UO2)4O2Cl8(H2O)2, 2 H2O
Rb4(UO2)4O2Cl8(D2O)2, 2 D2O
Rb4(UO2)4O2Cl8
Rb4(UO2)4O2Cl8(H2O)2, 2 H2O
Spectre Raman
3500
3000
2000 1700
1500 1300
1100 1000
500
200 cm⁻¹

Figure 28

corrélation :



L'étude structurale a montré que les motifs $|(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2|^{4-}$ sont isolés* ; l'effet de cage du polyèdre d'ions alcalins doit d'ailleurs réduire encore les couplages entre les quatre motifs présents dans la maille primitive : les spectres de vibration pourront alors s'interpréter à partir du groupe moléculaire.

On observe effectivement, dans le domaine ν_{as} O-U-O, deux bandes infrarouge intenses de symétrie A_u et deux raies Raman très faibles (B_g) ; dans le domaine ν_s, les modes A_g conduisent à deux raies Raman, l'une très intense, l'autre faible, tandis que les modes B_u donnent lieu à une bande infrarouge moyenne comportant un épaulement. Ne connaissant pas la répartition de l'énergie potentielle, il ne nous est pas possible d'attribuer plus précisément une fréquence observée à un mouvement provenant de l'une ou de l'autre des deux séries d'uranyles : chaque vibration observée est, a priori, un mélange de modes normaux de même symétrie.

Les déformations δ_{O-U-O} conduisent à un multiplet entre 250 et 280 cm^{-1}.

* Les distances U-U intermoléculaires les plus courtes sont : U(1)-U(1) = 6,95 Å, U(1)-U(2) = 6,04 Å, U(2)-U(2) = 6,49 Å.

TABLEAU III-8

Spectres de vibration des complexes $M_4(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2, 2\,H_2O$

M = Rb			M = Cs	Attributions
Raman	I. R.	deuterate	I. R.	
	3575 m 3480 m 3380 (l) 3120 (tl)	2662 2560 ep 2520 (l) 2310 (l)	massif à 3600 3000	ν O-H_2
	1635 f 1603 m	1200 ep 1188 m	1630 m 1610 m	δ H-O-H et δD-O-D
909 tf 882 f	908 TF 894 TF	908 TF 892 TF	909 TF 895 TF	ν_{as} O-U-O B_g A_u A_u B_g
833 TF 813 m	830 ttf 802 m	830 ttf 802 m	830 ttf 808 m	ν_s O-U-O A_g B_u A_u B_g
	655 m		620 m(l)	lib. H_2O
558 f 403 m 393 ep	492 TF 475	497 TF 468 TF	485 TF 470 TF	ν U-O pont A_g B_u B_u A_g A_g
	430 ep?	362 m(l)		lib. H_2O
	335 m	330 m	325 m	déf. pont oxo
272 tf 261 f 235 ep	280 tf 270 F 255 F 240 m	278 tf 270 F 255 F 240 m	282 tf 270 F 252 m 235 m	δ O-U-O B_u A_g B_u A_g B_u B_u A_g
213 m	215 F	212 F	212 F	ν U-Cl(t)
198 ep				

2) Vibrations des ponts

Les vibrations des ponts chlore sont, a priori, situées au-dessous de 200 cm^{-1}, et n'ont donc pas pu être observées. La bande située à 215 cm^{-1} provient, selon nous, d'une élongation U-Cl (terminal).

Les vibrations de valence des ponts oxo se répartissent selon :

$$\Gamma_{\text{ponts O}}^{\text{val.}} = 3\,A_g + 3\,B_u$$

On observe en infrarouge une bande très intense située vers 500 cm^{-1} (cf. Tableau I-4 page 29). Les modes de déformation :

$$\Gamma_{\text{ponts O}}^{\text{déf.}} = 2\,A_g + 2\,A_u + B_g + B_u$$

sont vraisemblablement situés à une fréquence inférieure : la bande infrarouge située vers 330 cm^{-1} est attribuée à l'un de ces modes.

3) Vibrations aquo

Les élongations des groupements aquo donnent lieu, vers 3200-3600 cm^{-1}, à un massif large en raison des liaisons hydrogènes ; dans la région des déformations, le spectre infrarouge met bien en évidence la présence de deux types de molécules d'eau coordinées de façon différente.

Les librations aquo sont mises en évidence par deutération (Tableau III-8).

4) Discussion : ponts oxo et liaisons hydrogènes

L'étude cristallographique ne permet pas -du fait qu'on ne peut pas localiser l'hydrogène- de distinguer, parmi les oxygènes de la structure, ceux qui appartiennent à des groupements hydroxo ou aquo. Les spectres de vibration ayant montré l'absence de groupement

hydroxo, nous avons considéré que les oxygènes O(p) étaient des ponts oxo et que les oxygènes O(w1) appartenaient à des groupements aquo ; on n'a, en effet, jamais observé de pont aquo entre des uranyles et les distances O(w1)....O(w2) et O(w1)....Cl(t) sont compatibles avec des liaisons hydrogènes. L'étude des spectres de vibration met d'ailleurs en évidence des élongations caractéristiques de ponts oxo : il est en particulier intéressant de comparer la bande infrarouge intense insensible à la deutération, située vers 500 cm^{-1} d'une part, les raies Raman 403 cm^{-1} et 558 cm^{-1} d'autre part, aux deux bandes infrarouge 525 et 415 cm^{-1}, que nous avons observées dans le spectre du chlorodiuranate $K_2U_2O_5OCl_2$, isotype de $Cs_{0,9}UO_2OCl_{0,9}$: dans ce dernier composé (figure 1), les oxygènes en pont sont également tricoordinés avec deux distances U-O de 2,17 Å et une troisième de 2,30 Å.

Les spectres de vibration donnent également des renseignements intéressants concernant les liaisons hydrogènes. Les valeurs des fréquences calculées, à l'aide de la corrélation de K. NAKAMOTO (60), à partir des distances O...O et O...Cl obtenues par diffraction X, conduisent à un bon accord avec les valeurs observées en infrarouge :

Liaisons	Distances	ν_{O-H} calc.	ν_{O-H} obs.
O(w1)-H(1)...O(w2)	2,76 Å	2830	3120
O(w1)-H(2)...Cl(t)	3,14	3250	3380
O(w2)-H(3)...O(102)	2,88	3460	3480
O(w2)-H(4)...O(201)	3,12	3630	3575

On déduit de la relation d(O-H) = f(d O...O) (60) les distances : O(w2)-H(3) = 0,96 Å et O(w2)-H(4) = 0,95 Å. En ce qui concerne les liaisons O(w1)-H(2)...Cl(t) et O(w1)-H(1)...O(w2), les valeurs ν obs > ν calc indiquent des liaisons hydrogènes coudées : à partir d'une courbe $\nu_{O-H} = f(d_{O-H})$, nous déduisons les valeurs approchées : O(w1)-H(1) = 0,97 Å et O(w1)-H(2) = 0,96 Å.

TABLEAU III-9

Spectres I. R. des chlorures tétramères $M_4(UO_2)_4O_2Cl_8$ anhydres

M = Rb	M = Cs	Attributions
912 TF 889 TF	910 TF 887 TF	ν_{as} O-U-O
830 f 807 f	830 f 805 f	ν_{s} O-U-O
530 ep(tf)		
506 F 470 TF	499 F 462 TF	ν U-O(p)
338 f	335 f	déformation des ponts oxo
278 m 260 F	271 m 258 F	δ O-U-O
228 m	222 m	ν U-Cl(t)

TABLEAU III-10

Diagramme de diffraction X des complexes $M_4(UO_2)_4O_2Cl_8$

M = Rb	
d(Å)	I/Io
10,16	3
8,27	15
7,52	17
6,06	100
5,98	ep
5,54	15
4,93	7
4,67	4
4,15	27
3,84	45
3,68	33
3,48	33
3,38	45
3,14	7
3,04	17
2,959	17
2,822	13
2,711	45
2,670	50
2,535	4
2,468	8
2,429	12
2,302	35

M = Cs	
d(Å)	I/Io
10,52	2
8,59	7
7,83	10
6,17	60
5,83	35
5,73	35
5,08	10
4,74	7
4,28	35
3,87	100
3,71	ep
3,53	60
3,43	60
3,14	ep
3,08	45
2,925	30
2,730	40
2,690	27
2,625	20
2,522	17
2,404	12
2,332	32

IV - STABILITE THERMIQUE

L'étude structurale a mis en évidence la présence de molécules d'eau peu liées O(w2) qui doivent donc être facilement perdues : les composés $M_4(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_4$ se deshydratent dès 50° C pour le complexe du rubidium, dès 30° C pour celui du césium ; cependant, résultat très inattendu, ils perdent les molécules d'eau coordinées à l'uranyle O(w1) pourtant beaucoup plus fortement liées, en même temps que les molécules de cristallisation O(w2). Les composés anhydres sont stables jusqu'à 350° C. Ils sont caractérisés par leurs diagrammes de rayons X donnés dans le Tableau III-10 ; leurs spectres infrarouge restent très voisins de ceux des composés de départ (Tableau III-9) : on remarque, en particulier, que les bandes caractéristiques des ponts oxo sont conservées avec un dédoublement plus marqué (figure 28).

CHAPITRE II

LES COMPLEXES $M_2U_4O_{11}X_4$, $7\,H_2O$
(M = K, Rb et X = Cl, Br ; M = NH_4 et X = Cl)
Préparation, étude structurale et spectres de vibration.

Alors que, pour des rapports $UO_3/M_2UO_2Cl_4 = 1$, nous avons isolé les chlorocomplexes du rubidium et du césium, pour les compositions $UO_3/M_2UO_2X_4 = 3$ nous obtenons une nouvelle série de composés isotypes, avec M = K, NH_4, Rb.

I - PREPARATION ET CARACTERISATION

Nous avons obtenu la série des complexes $M_2U_4O_{11}X_4$, $7\,H_2O$ (M = K, Rb ; X = Cl, Br et M = NH_4 ; X = Cl) par synthèse directe, vers 30° C, selon :

$$M_2UO_2X_4,\ 2\,H_2O + 3\,UO_2(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} M_2U_4O_{11}X_4,\ 7\,H_2O$$

dp(expérimental) = 35,7 mg/mmole dp(calculé) = 36 mg/mmole

pour le chloro complexe du potassium par exemple. La réaction a lieu rapidement sous une humidité relative de l'ordre de 80 % ; plusieurs rebroyages conduisent à des composés purs.

Ces composés sont également obtenus à partir du chlorure de dihydroxo diuranyle, par exemple par synthèse :

$$|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2,\ 4\,H_2O + 2\,UO_2(OH)_2 + 2\,MCl$$

TABLEAU III-11

Distances interréticulaires calculées et observées de

$K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4$, 6 H_2O

hkl	d_{obs}	d_{calc}	I/Io
$1\bar{1}0$	11,30	11,324	50
$10\bar{1}$	6,93	6,922	20
100	6,40	6,403	41
010	6,09	6,126	ep
001	6,00	5,992	100
$2\bar{2}0$	5,66	5,662	8
$2\bar{1}0$	5,15	5,148	ep
$2\bar{1}\bar{1}$	5,09	5,083	ep
$1\bar{1}\bar{1}$	4,98	4,991	47
$2\bar{2}1$	4,47	4,470	5
$11\bar{1}$	4,26	4,268	9
$2\bar{3}1$	4,04	4,051	22
$0\bar{2}1$	3,997	3,994	19
$0\bar{1}2$ / $3\bar{2}0$	3,876	3,883 / 3,873	20
$11\bar{2}$ / $3\bar{2}\bar{1}$	3,732	3,748 / 3,723	47
$0\bar{2}2$	3,672	3,663	15
$2\bar{3}0$	3,578	3,582	6
101 / $3\bar{3}1$	3,442	3,458 / 3,439	38
011	3,321	3,326	32
$2\bar{3}2$	3,162	3,168	13
$3\bar{4}1$	3,074	3,079	28
002 / $3\bar{3}\bar{1}$	2,994	2,996 / 2,994	3
$3\bar{1}0$	2,927	2,930	5
$12\bar{2}$	2,849	2,855	35
$4\bar{2}\bar{1}$ / $2\bar{4}1$	2,824	2,828 / 2,827	59
$3\bar{4}0$	2,810	2,806	ep

Ces composés ont été caractérisés par diffraction X (Tableaux III-11, 12).

Le chlorocomplexe de potassium a encore été préparé par voie humide : une solution aqueuse (20 cc) contenant environ 10 g de chlorure d'uranyle et 5 g d'un mélange ($KCl + UO_3$) dans la proportion 1/1, laisse d'abord déposer, par évaporation lente, vers 25° C, des cristaux bien formés de ce complexe ; ces derniers sont séparés par filtration avant cristallisation complète ; un lavage à l'alcool isopropylique ou à l'éther permet d'éliminer le chlorure d'uranyle qui aurait éventuellement cristallisé. Nous obtenons ainsi 6 à 8 g du complexe pur, comme le montrent le diagramme de rayons X (Tableau III-11) et l'analyse :

Cl/U = 1, 01 K/U = 0, 47 H % = 0, 97* (calc. 0, 95) H_2O/mole = 6, 8

Ce dosage pondéral de l'eau dégagée par traitement thermique jusqu'à 400° C donne un résultat légèrement inférieur à la valeur théorique (= 7) par suite d'une hydrolyse partielle.

En fin de cristallisation de la solution se dépose du monomère $K_2UO_2Cl_4$, 2 H_2O, difficile à éliminer.

Des essais de préparation à partir de solutions de chlorure d'uranyle dans lesquelles on ajoute KCl et UO_3 en proportions stoechiométriques (1/2) conduisent à la cristallisation simultanée d'hydroxo chlorure d'uranyle que l'on ne peut pas séparer.

II - STRUCTURE CRISTALLINE DU COMPLEXE $K_2U_4O_{11}Cl_4$, 7 H_2O

Les cristaux jaune-vert fluorescents obtenus par voie humide se présentent sous forme de parallélépipèdes allongés transparents, atteignant 1 mm. Les études sur chambre de Weissenberg ou de Buerger ont montré qu'ils étaient fréquemment mâclés.

* soit H_2O/mole = 7, 15 (valeur moyenne de huit dosages par microanalyse)

TABLEAU III-12

Paramètres cristallins des composés isotypes $M_2(UO_2)_4O_2(OH)_2X_4(H_2O)_6$.
Affinement par moindres carrés à partir des diagrammes de poudre
(Les écarts-types sont indiqués entre parenthèses)

M	X	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α(°)	β(°)	γ(°)	V(Å^3)
NH_4	Cl	12,12 (1)	12,31 (1)	7,99 (1)	111,19 (14)	95,06 (14)	138,13 (7)	607,1
K	Cl	12,15 (2)	12,33 (1)	8,026 (9)	110,50 (11)	96,30 (13)	138,71 (6)	592,5
Rb	Cl	12,25 (2)	12,32 (2)	7,95 (1)	110,42 (12)	95,60 (12)	138,44 (7)	609,1
K	Br	12,42 (2)	12,46 (1)	8,08 (1)	109,44 (12)	97,18 (14)	139,01 (6)	614,6
Rb	Br	12,47 (2)	12,34 (2)	8,07 (3)	109,01 (15)	97,16 (13)	138,61 (10)	626,2

1) Partie expérimentale

Les paramètres cristallins, déterminés à partir d'un monocristal, ont été affinés à partir du diagramme de poudre (Tableau III-11). La densité mesurée par déplacement dans CCl_4, $d_{obs} = 4,10$, montre la présence d'un motif formulaire par maille ($d_{calc} = 4,13$). 3201 réflexions mesurables ont été enregistrées dans les limites :

$$1 \leq \theta \leq 40° \qquad 0 \leq h \leq 17 \qquad -17 \leq k \leq 17 \qquad -11 \leq l \leq 11$$

à partir d'un monocristal de dimensions 105 x 84 x 77 μ. Les 2940 réflexions indépendantes répondant au critère $\sigma(I)/I \leq 2$ ont été conservées.

Les intensités expérimentales ont subi les corrections de Lorentz-polarisation ; il n'a pas été effectué de corrections d'absorption (μR moyen = 3,08).

2) Résolution de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd ; la fonction de Patterson fait apparaître quatre pics attribués aux vecteurs interatomiques uranium-uranium mettant en évidence un arrangement centrosymétrique de ces derniers.

Dans l'hypothèse du groupe d'espace $P\bar{1}$, qui s'est vérifiée par la suite, les positions calculées pour l'uranium conduisent à un facteur R = 0,24, qui s'abaisse à 0,17 après quatre cycles d'affinement des positions, avec une valeur de B fixée à 1 $\mathring{A}^2$.

A ce stade, une Fourier différence tridimensionnelle a permis de déterminer la position des atomes légers en utilisant le programme SEARCH.

L'affinement des positions de 13 atomes et de leur facteur d'agitation thermique isotrope converge normalement en abaissant le facteur R à 0,075 en trois cycles.

TABLEAU III-13

Position des atomes en fraction de maille et coefficients d'agitation thermique ($\beta \times 10^2$) pour le complexe

$K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_6$

Atome	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U(1)	-0,06186(6)	0,20074(7)	-0,12312(7)	0,870(11)	0,910(12)	0,791(13)	0,798(11)	0,479(9)	0,595(20)
U(2)	0.17818(6)	0,11567(7)	-0,07893(7)	0,744(10)	0,884(12)	0,807(12)	0,718(10)	0,540(9)	0,656(10)
O(101)	-0,2800(14)	-0,0586(15)	-0,3952(15)	1,01(21)	1,01(23)	0.99(23)	0,80(21)	0,44(19)	0,54(20)
O(102)	0,1486(15)	0,4598(14)	0,1506(14)	1,74(26)	0,98(23)	0,72(22)	1,13(23)	0,53(21)	0,49(20)
O(201)	-0,0296(14)	-0,1234(14)	-0.3703(13)	1,30(24)	1,14(24)	0,71(22)	1,01(23)	0,59(20)	0,59(21)
O(202)	0,3985(14)	0,3617(14)	0,2086(14)	1,18(22)	1,14(23)	0,63(21)	0,93(21)	0,39(18)	0,51(19)
O(h)	0,1813(13)	0,2856(14)	-0,1626(14)	1,14(21)	1,25(23)	1,20(22)	1,11(21)	0,77(19)	0,90(20)
O(p)	-0,0098(13)	0,0943(14)	-0,0118(15)	1,16(21)	1,55(24)	1,70(25)	1,24(22)	1,18(21)	1,46(23)
Cl(p)	-0,2976(6)	0,0102(6)	0.0396(6)	1,80(9)	2,22(10)	1,96(9)	1,90(9)	1,45(8)	1,68(9)
Cl(t)	0,0699(6)	0,4252(6)	-0,2719(6)	1,86(9)	2,08(10)	1,87(9)	1,80(9)	1,33(8)	1,63(9)
O(w1)	-0,2655(15)	0,1994(17)	-0,1693(18)	1,51(25)	1,91(29)	2,52(33)	1,54(26)	1,48(25)	1,76(28)
O(w2)	0,4295(14)	0,2851(15)	-0,1567(15)	0,99(21)	1,16(24)	1,29(24)	0,82(21)	0,82(20)	0,81(21)
O(w3)	0.6695(17)	0,2039(20)	0,3994(18)	1,59(29)	2,67(38)	1,81(32)	1,88(31)	0,70(26)	0,87(30)
K	0,6756(5)	0,4567(5)	0,4773(5)	1,35(7)	1,53(8)	1,70(9)	1,10(7)	0,60(7)	1,12(7)

TABLEAU III-14

Coefficients d'agitation thermique B équivalents ($\AA^2$)
et déplacements quadratiques moyens ($\AA$)
suivant les axes principaux des ellipsoïdes.

Atome	B_{eq}	$RMSD_1$	$RMSD_2$	$RMSD_3$
U(1)	1,153	0,097	0,123	0,138
U(2)	1,032	0,099	0,111	0,131
O(101)	1,868	0,131	0,157	0,171
O(102)	2,039	0,110	0,123	0,224
O(201)	1,734	0,109	0,151	0,177
O(202)	1,792	0,103	0,157	0,181
O(h)	1,441	0,103	0,139	0,157
O(p)	1,465	0,094	0,109	0,186
Cl(p)	2,046	0,111	0,148	0,208
Cl(t)	2,192	0,119	0,167	0,203
O(w1)	2,351	0,141	0,151	0,215
O(w2)	1,958	0,122	0,151	0,191
O(w3)	3,450	0,135	0,182	0,282
K	2,699	0,143	0,167	0,233

Une seconde série de Fourier différence permet alors de localiser le dernier atome cherché, l'oxygène de la molécule d'eau non coordinée à l'uranyle. Son introduction, suivie de l'affinement des positions et des facteurs d'agitation thermique anisotrope des 14 atomes, conduit à R = 0,047 en trois cycles. L'introduction de l'extinction secondaire conduit à un facteur R final de 0,046 (R pondéré = 0,052). Les variations des paramètres de position et des facteurs d'agitation thermique sont alors inférieures à $0{,}1\sigma$, tandis qu'une dernière série de Fourier différence tridimensionnelle ne présente plus de pics supérieurs à 1 $e.A^{-3}$, sauf au voisinage immédiat des atomes d'uranium, où l'on atteint des valeurs de ± 2 $e.A^{-3}$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau III-13. Le facteur B équivalent et les déplacements quadratiques moyens sont donnés dans le Tableau III-14.

3) Description de la structure

La structure du chlorure de tétrauranyle et de potassium consiste en motifs discrets $|(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4|^{2-}$ reliés par des liaisons hydrogène et entre lesquels s'intercalent les ions K^+ et les molécules d'eau de cristallisation.

a) Motif discret tétranucléaire

Le motif tétranucléaire centrosymétrique (figure 29) est proche de celui de $Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2$, $2\,H_2O$, et très voisin de celui qui a été décrit par M. ABERG (22), pour le composé $|(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_2(H_2O)_6| \times H_2O$, deux atomes de chlore terminaux y remplaçant deux molécules d'eau. Les atomes U(1) et U(2) forment, avec les oxygènes O(101), O(102) d'une part, O(201) et O(202) d'autre part, deux groupements uranyles presque linéaires, avec une distance moyenne U-O de 1,77 Å pour le premier, et de 1,79 Å pour le second (Tableau III-15). Les distances U-U intramoléculaires sont, ici encore,

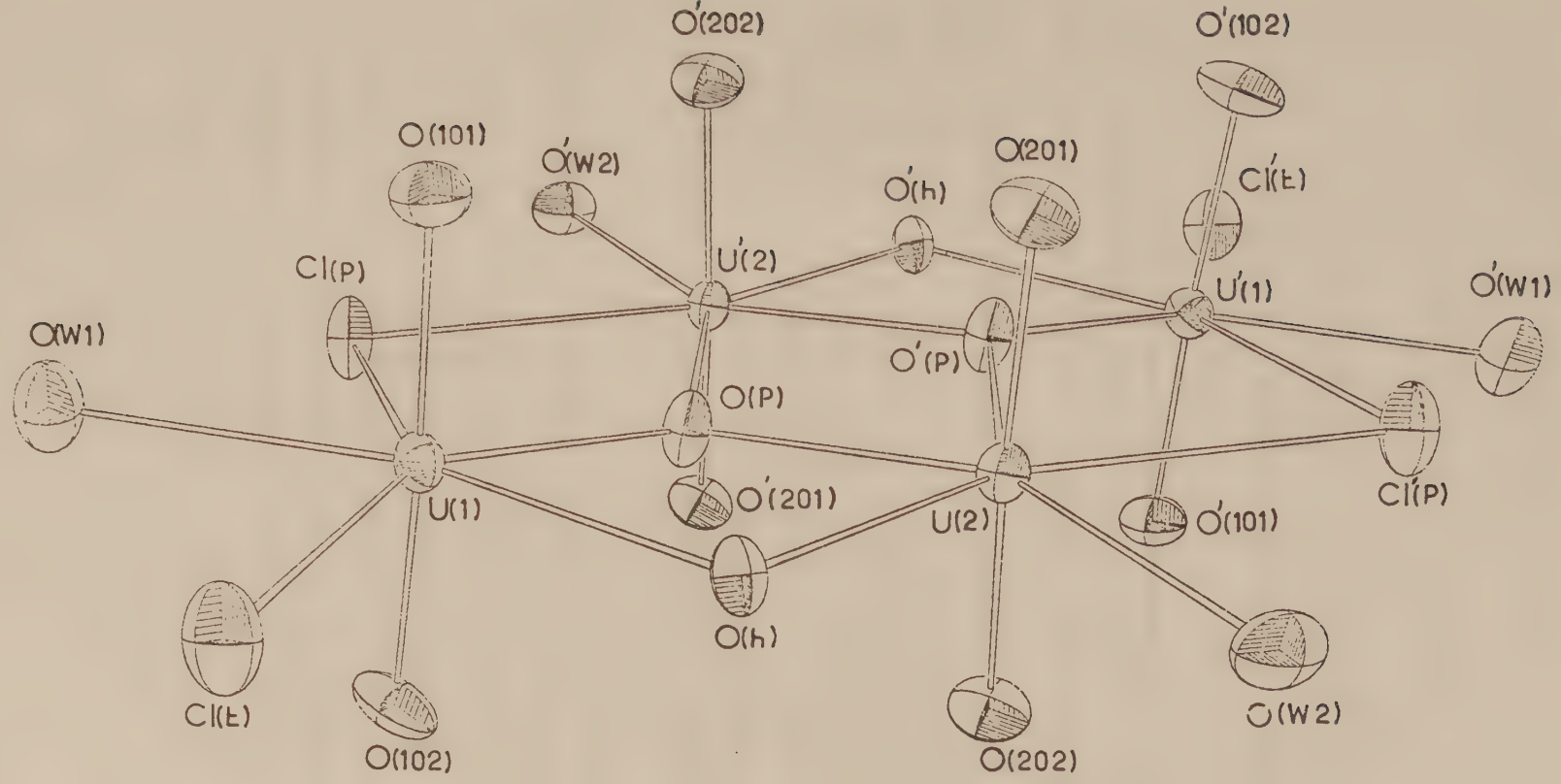


Figure 29

Motif tétranucléaire de $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4$, $2\ H_2O$

TABLEAU III-15

Environnement des atomes d'uranium dans $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4$, $2\,H_2O$.

Distances (Å)		Angles (° décimaux)	
U(1) - O(101)	1,767(6)	O(101)-U(1)-O(102)	176,97(72)
U(1) - O(102)	1,774(7)		
U(1) - O(p)	2,205(2)	O(p) - U(1)-O(h)	68,94(54)
U(1) - O(h)	2,390(17)	O(h) - U(1)-Cl(t)	74,44(35)
U(1) - Cl(t)	2,777(6)	Cl(t) - U(1)-O(w1)	75,53(40)
U(1) - O(w1)	2,450(24)	O(w1)- U(1)-Cl(p)	71,99(38)
U(1) - Cl(p)	2,875(5)	Cl(p) - U(1)-O(p)	69,25(35)
U(2) - O(201)	1,795(6)	O(201)-U(2)-O(202)	175,64(68)
U(2) - O(202)	1,786(6)		
U(2) - O(p)	2,246(19)	O(p) - U(2)-O(h)	68,29(53)
U(2) - O(h)	2,391(20)	O(h) - U(2)-O(w2)	77,83(52)
U(2) - O(w2)	2,411(14)	O(w2)- U(2)-Cl'(p)	75,79(35)
U(2) - Cl'(p)	2,873(9)	Cl'(p)- U(2)-O'(p)	68,69(34)
U(2) - O'(p)	2,258(14)	O'(p) - U(2)-O(p)	69,85(55)

TABLEAU III-16

Distances entre atomes non liés			
U(1) - U(2)	3,792 (1)		
U(1) - U'(2)	4,059 (1)		
U(2) - U'(2)	3,692		
O(p) - O(h)	2,605 (18)	O(h) - O(w2)	3,017 (30)
O(h) - Cl(t)	3,141 (23)	O(w2) - Cl'(p)	3,266 (20)
Cl(t) - O(w1)	3,212 (16)	O'(p) - O(p)	2,578
O(w1) - Cl(p)	3,148 (22)		
Cl(p) - O(p)	2,939 (19)		

Distances et angles des ponts			
Distances (Å)		Angles (° décimaux)	
Cl(p) - U(1)	2,875(5)	U(1)-Cl(p)-U(2)	89,87(21)
Cl(p) - U(2)	2,873(9)		
O(h) - U(1)	2,390(17)	U(1)-O(h)-U(2)	104,94(58)
O(h) - U(2)	2,391(20)		
O(p) - U(1)	2,205(21)	U(1)-O(p)-U(2)	116,86(75)
O(p) - U(2)	2,246(19)	U(1)-O(p)-U'(2)	130,88(40)
O(p) -U'(2)	2,258(14)	O(2)-O(p)-U'(2)	110,15(78)

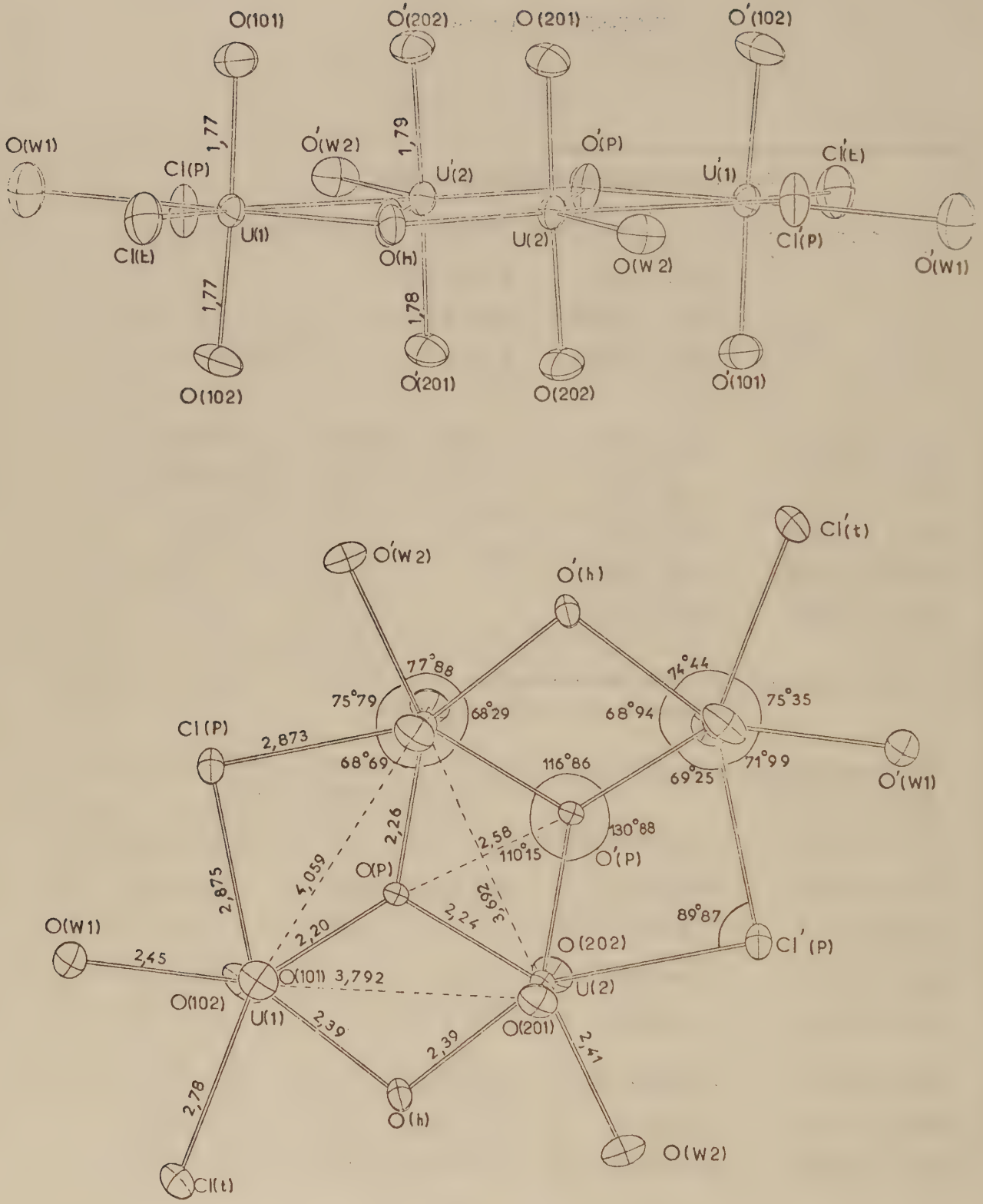


Figure 30

Projections dans le plan équatorial des uranyles et perpendiculairement à celui - ci.

TABLEAU III-17 Equations des plans moyens et distances par rapport à ces plans.

Nom	Plan moyen du pentagone (1)		Plan moyen du pentagone (2)		Plan moyen moléculaire *	
Equation	0,002 x - 0,350 y - 0,937 z = - 0,116		- 0,041 x - 0,264 y - 0,964 z = 0,050		-0,013 x - 0,320 y - 0,947 z = 0	
Atomes	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan distance (Å)	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan distance (Å)	définissant le plan : déviation (Å)	hors du plan distance (Å)
U(1)	0,0021 (5)			0,1619 (4)	0,0008 (5)	
U(2)		0,0865 (5)	0,0004 (4)		-0,0016 (5)	
O(101)		1,768 (9)		1,913 (9)		1,764 (9)
O(102)		-1,769 (9)		-1,592 (9)		-1,766 (9)
O(201)		1,867 (9)		1,794 (8)		1,786 (9)
O(202)		-1,689 (9)		-1,784 (9)		-1,782 (9)
O(h)	-0.086 (9)		0,063 (9)		-0,091 (9)	
O(p)	-0,111 (10)		-0,161 (9)		-0,186 (10)	
O'(p)		0,342 (10)	0,060 (9)		0,186 (10)	
Cl(p)	-0,072 (4)			-0,092 (4)	-0,136 (4)	
Cl'(p)		0.303 (4)	-0,008 (4)		0,136 (4)	
Cl(t)	-0,077 (4)			0,348 (4)	0,014 (4)	
O(w1)	0,174 (11)			0,466 (11)	0,220 (11)	
O(w2)		-0,099 (10)	-0,085 (9)		-0,153 (10)	

* Tenant compte de tous les atomes, c'est-à-dire des atomes définis ici et de leurs symétriques par rapport au centre d'inversion ; pour ces derniers, les déviations et distances sont bien entendu l'inverse de celles de leur homologue.

très courtes : U(1)-U(2) = 3, 792 Å, U(2)-U'(2) = 3, 692 Å et U'(2)-U(1) = 4, 059 Å (tableau III-16 et figure 30).

Chaque uranyle est pentacoordiné, le premier par trois oxygènes et deux chlores, le second par quatre oxygènes et un chlore. Les ligandes sont situés approximativement dans le plan équatorial des uranyles, mais, contrairement au cas de $|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2(H_2O)_4$ (17), les déviations au plan moyen (Tableau III-17) sont significatives, de même que l'écart à la linéarité des groupements uranyles.

Les plans moyens des deux pentagones centrés sur U(1) et U(2) forment un angle de 5°77, ils forment avec le plan moyen de l'ensemble de la molécule des angles de 2°02 et 3°75, respectivement.

L'angle moyen des deux uranyles (directions O(101)-O(102) et O(201)-O(202)) est de 4°3.

b) Liaisons intermoléculaires et empilement dans la structure

Les motifs discrets $|(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4|^{2-}$ sont reliés par des ions potassium d'une part, par des liaisons hydrogène d'autre part. Les plus courtes distances uranium-uranium intermoléculaires sont : U(1)-U'(2) = 5, 51 Å, U(1)-U'(1) = 5, 75 Å et U(2)-U'(2) = 5, 53 Å.

α - Environnement du potassium

La figure 31 représente l'environnement (6+1) prismatique du potassium ; l'atome Cl'(p) (Tableau III-18) est situé au-dessus de la face Cl(t), O(w3), O'(101), O(202). Les atomes Cl'(p), O'(101) et O(202) appartiennent au même groupement tétramère, tandis que les atomes O'(102) et O(201) appartiennent à une seconde molécule translatée selon 111 par rapport à la première. L'atome Cl(t) appartient pour sa part à une troisième molécule, obtenue par translation 110 ; les deux proches voisins suivants sont les atomes O'(p) et O'(202) situés respectivement à 3, 36 et 3, 44 Å (figure 31).

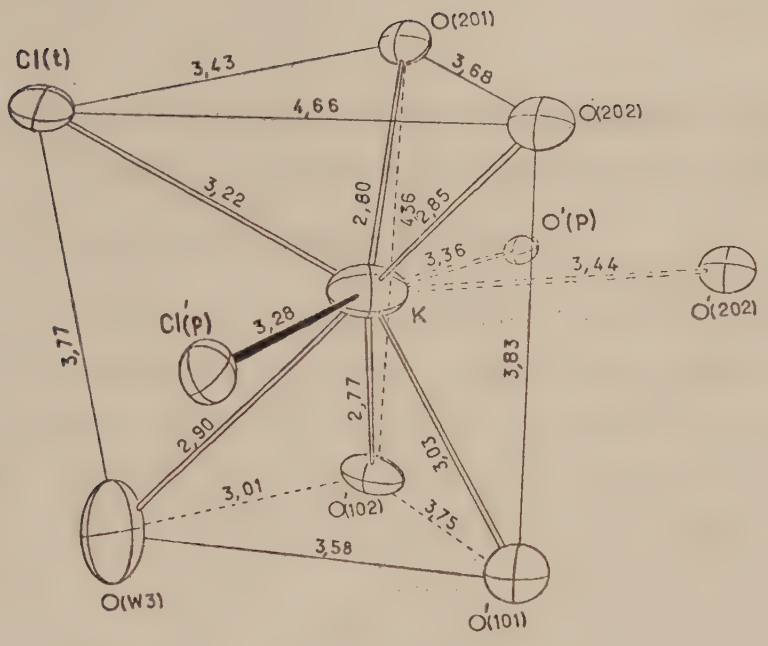


Figure 31

Environnement de l'ion potassium

TABLEAU III-18

Angles autour de l'ion potassium.

Cl'(p)-K-Cl(t)	79°12	Cl'(p)-K-O(201)	128°58
Cl'(p)-K-O(202)	65°30	Cl'(p)-K-O'(102)	125°87
Cl'(p)-K-O'(101)	64°00	O'(102)-K-O(201)	103°02
Cl'(p)-K-O(w3)	67°38		

Cl(t)-K-O(202)	99°87
O(202)-K-O'(101)	81°14
O'(101)-K-O(w3)	74°15
O(w3)-K-Cl(t)	75°68

Chaque potassium relie donc trois groupements moléculaires ; chaque groupement moléculaire est entouré de 6 ions K^+.

β - Les liaisons hydrogène

L'hydroxyle -dont l'oxygène est O(h)- dirige son hydrogène vers l'oxygène O(201) d'un uranyle obtenu par translation 001 du motif tétramère ; la distance O..O = 3,02 Å indique une liaison hydrogène moyenne. Cet hydroxyle reçoit un hydrogène lié à O'(w2) : la distance O..O de 2,68 Å indique une liaison relativement forte ; les distances O..O sont, dans la glace, par exemple, de 2,76 Å (2).

La molécule d'eau O(w1), coordinée à l'uranium U(1), dirige ses hydrogènes vers l'oxygène O(w3) de la molécule d'eau de cristallisation (O..O = 2,67 Å) d'une part, vers un Cl(t) d'autre part : la distance observée de 3,12 Å indique, à notre avis, une liaison hydrogène relativement forte. Les valeurs observées dans la structure de $|UO_2(OH)_2UO_2|Cl_2, (H_2O)_4$, par exemple, étaient comprises entre 3,14 et 3,39 A ; la limite supérieure d'une liaison O-H...Cl est, selon G. C. PIMENTEL et A. L. Mac CLELLAN (56), de 3,25 Å.

La molécule d'eau O(w2), coordinée à l'uranium U(2), dirige ses hydrogènes, d'une part vers O(h), comme nous l'avons déjà vu, d'autre part, selon la direction c, vers un oxygène O(101).

L'oxygène O(w3) de la molécule d'eau de cristallisation, qui est lié à un hydrogène de O(w1), est en outre relié à l'ion potassium, avec une distance O-K = 2,90 Å. La molécule d'eau O(w3) dirige l'un de ses hydrogènes vers un chlore terminal Cl(t), tandis que l'autre donne une liaison hydrogène de 3,01 Å en direction de l'oxygène O'(102), qui est relié au même potassium.

γ - Empilement des motifs

Les motifs moléculaires ont leur plan moyen approximativement perpendiculaire à la direction [111]. Le motif situé en 000 échange

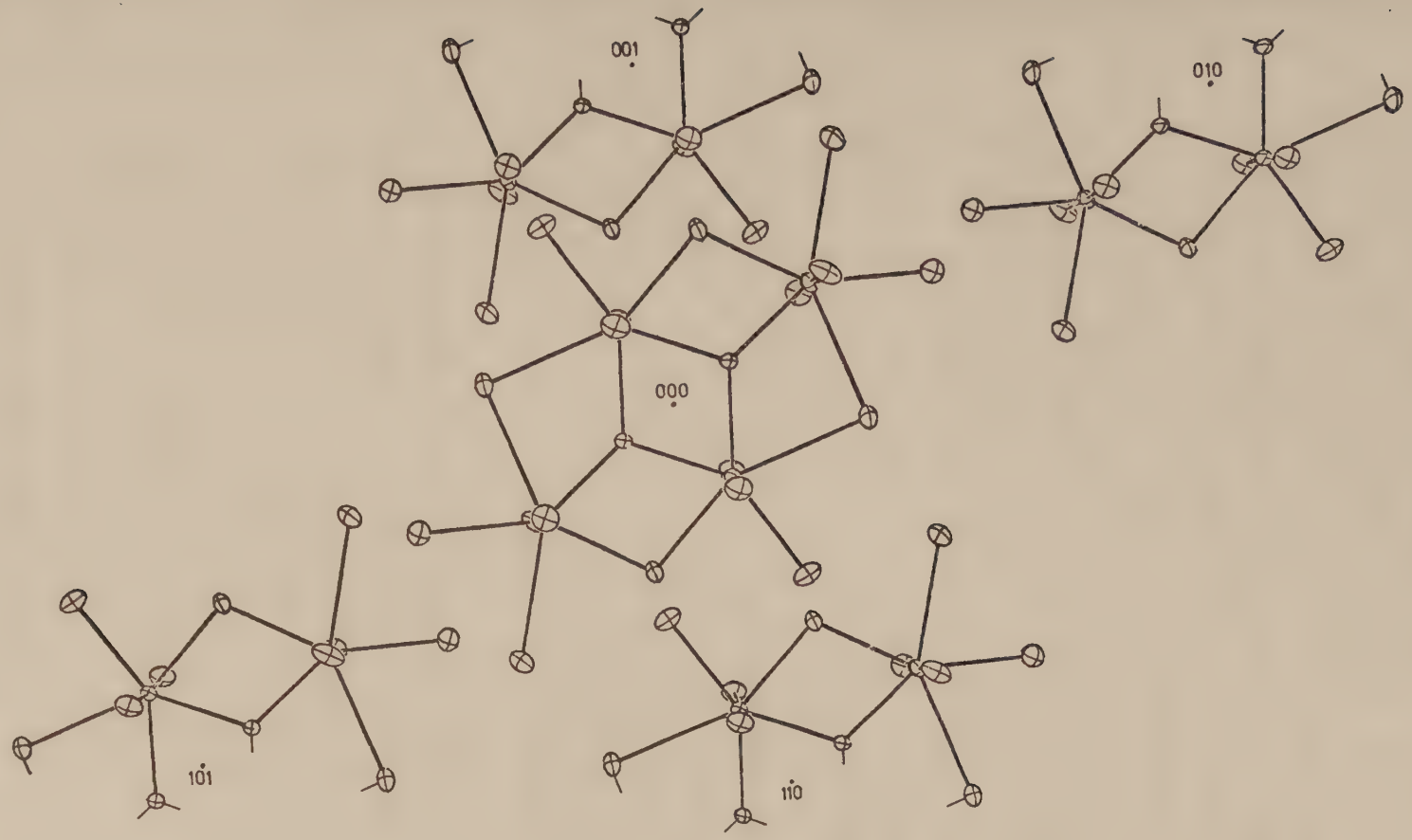


Figure 32

Empilement dans la structure. Les motifs centrés en $0\bar{1}0$, $\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{1}0\bar{1}$ et $00\bar{1}$ n'ont pas été représentés : leur projection coïncide presque avec celle des motifs centrés en 010, 110, 101 et 001 situés au-dessus du plan de la figure. Le motif centré en 000 est situé dans le plan de la figure ; les motifs centrés en 111 et $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ne sont pas représentés puisque leur projection coïncide pratiquement avec celle de ces derniers ; ils sont situés respectivement au-dessus et en-dessous des plans formés par les motifs centrés en 010, 110, 101 et 001 d'une part, $0\bar{1}0$, $\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{1}0\bar{1}$ et $00\bar{1}$ d'autre part.

des liaisons hydrogènes avec huit autres motifs (figure 32) : quatre d'entre eux (centrés en 010, 110, 101 et 001) sont situés au-dessus de son plan, les quatre autres ($0\bar{1}0$, $\bar{1}\bar{1}0$, $\bar{1}0\bar{1}$ et $00\bar{1}$) étant situés en-dessous ; il est en outre relié aux motifs situés immédiatement au-dessus et en-dessous de lui (111 et $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), par l'intermédiaire de la molécule d'eau de cristallisation et de l'ion K^+.

Le polyèdre formé par les dix motifs voisins du motif central peut se décrire, soit comme une bipyramide à base hexagonale aux deux sommets éclatés, soit comme un rhomboèdre dont deux faces opposées sont "coiffées" par les molécules centrées en 111 et $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$.

4) Discussion

Etant donné la grande précision avec laquelle a été déterminée cette structure, les légers écarts à la linéarité des groupements UO_2^{2+} que nous observons sont significatifs, de même que la différence des distances U-O moyennes pour les deux uranyles indépendants du motif. Ces écarts sont dûs, pour l'essentiel, à des interactions électrostatiques.

En effet, les quatre coordinats polarisés négativement, qui entourent l'uranium U(2), doivent repousser les oxygènes uranyles O(201) et O(202) du côté du cinquième coordinat, la molécule d'eau neutre O(w2) : la bissectrice de l'angle O(201)-U(2)-O(202) = 175°64 (68) est effectivement dirigée vers cette molécule d'eau. L'uranyle O(101)-U(1)-O(102) subit une influence dissymétrique des chlores Cl(p) et Cl(t) : dans ce cas, la bissectrice de l'angle (176°97 (72)) n'est plus exactement confondue avec la direction U(1)-O(w1).

L'environnement différent des deux uranyles entraîne, en outre, une légère différence des longueurs de liaisons uranyles U-O : en effet, quatre des coordinats sont de même nature pour les deux

groupements uranyles ; le cinquième coordinat, par contre, est un atome de chlore terminal Cl(t) pour le premier uranyle, un atome d'oxygène en pont pour le second. Le drafnage d'électrons par le chlore Cl(t) doit tendre à polariser plus fortement l'atome d'uranium U(1), auquel il est lié et, par conséquent, à renforcer la liaison uranyle correspondante : elle sera donc plus courte que dans l'autre cas, et on observe effectivement une distance moyenne U-O de 1,770 (6) au lieu de 1,790(6). Ces deux distances sont significativement différentes, au seuil de 5 %, de la population $\bar{d}$ = 1,780 Å, avec σ = 0,006 Å

M. ABERG (22) cherchant à isoler des composés trinucléaires de l'uranyle, qui semblent exister en solution aqueuse, a obtenu le tétramère $(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_2(H_2O)_6$, x H_2O, dont elle a étudié la structure cristalline. Ce composé n'a, semble-t-il, été obtenu qu'en quantités extrêmement faibles : sa solubilité n'est du reste pas congruente, comme l'ont montré G. PRINS et E.H.P. CORDFUNKE (21) par l'étude du diagramme UO_2-HCl-H_2O ; ces auteurs attribuent à x la valeur 2, tandis que M. ABERG avait proposé la valeur x = 4. Le complexe $K_2\,|(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4|$, 2 H_2O possède un motif tétranucléaire très voisin de celui qui avait été décrit par M. ABERG : il s'en déduit par substitution de deux groupements aquo par deux atomes de chlore. Les distances intramoléculaires, que nous avons déterminées, sont en particulier très voisines de celles qui ont été annoncées par M. ABERG, et notre étude confirme parfaitement les données géométriques rapportées par cet auteur, bien que son étude structurale soit incomplète et relativement peu précise, avec un facteur de reliabilité élevé : R = 0,152.

III - SPECTRES DE VIBRATION

Les spectres infrarouge des composés $M_2(UO_2)_4O_2(OH)_2X_4(H_2O)_6$ (M = NH_4 ; X = Cl et M = K, RB ; X = Cl, Br) ont été enregistrés entre 200 et 4000 cm^{-1}. Ils sont tous extrêmement voisins les uns des

TABLEAU III-19 Spectres de vibration des complexes $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4$, 2 H_2O hydratés et deutérés

(OD) (D_2O) Raman	(OH)(H_2O) Raman	(OH)(H_2O) I. R. hydraté	(OH) (D_2O) I. R. mixte	(OD) (H_2O) I. R. mixte	(OD) (D_2O) I. R. deuterate	Attributions
		3565	2650 m(a) 2618 f(a)	3562 m(a)	2655 m(a) 2620 f(a)	ν O-H_2
		3478 F	3480 F(a)	2570 m(a)	2570 F(a)	ν O-H
		3498 ep 3430 F 3315 m 3050 (l)	2550 F 2462 m 2240 (l)	3490 m 3430 F 3310 m 3050 (l)	2550 ep 2465 m 2250 (l)	ν O-H_2
		1650 ep 1618 m	1220 ep 1193 m	1650 ep 1618 m	1220 ep 1193 m	δ H-O-H
884 f 866 f	887 f 872 f	898 TF 873 F	897 TF 870 F	897 TF 869 F	895 TF 869 F	νas O-U-O A_u B_g A_u B_g
822 TF 812 TF	821 TF 812 TF	825 m 806 tf	825 m 806 tf	822 m 805 tf	822 m 804 tf	νs O-U-O B_u A_g A_g B_u
		790 m^+ 600 m^-	790 m^+ 600	588 m^+ 495 F	602 m^+ 492 m	δ U-O-H γ U-O-H
580 tf	588 f	538 F	539 F	540 F	538 F	ν U-O pont A_g B_u
		625 m^-(l) 585 m 505 F	510 ? 435 m	620 ep masquée 495 F	masquée 435 m	lib. H_2O

TABLEAU III-19 (suite)

(OD) (D_2O) Raman	(OH) (H_2O) Raman	(OH)(H_2O) I. R. hydrate	(OH) (D_2O) I. R. mixte	(OD) (H_2O) I. R. mixte	(OD) (D_2O) I. R. deuterate	Attributions
448 m	452 F	500	510	495 F	495 m	ν U-O pont B_u A_g
		460 ep	380 f	460 ep	374 f	libration H_2O
390 tf	400 f 392 f	385 m	masqué	375 ep(tf)	masqué	
	356 tf	360 m	355 m	355 m	346 m	ν U-OH
	335 f	328 ep(tf)	330 ep(tf)	330 ep	330 ep(tf)	déformation des ponts oxygène
261 m 257 m	262 m 249 m	278 m 260 m 255 ep	276 m 260 m 255 ep	276 m 260 m 250 ep	276 m 260 m	δ O-U-O B_u A_g B_u B_u A_g
205 m	209 m	212 f	210 f	210 f	210 f	ν U-Cl_t
194 m 179 m 138 m	193 m 179 m 139 f					ν U-Cl et modes de réseau.

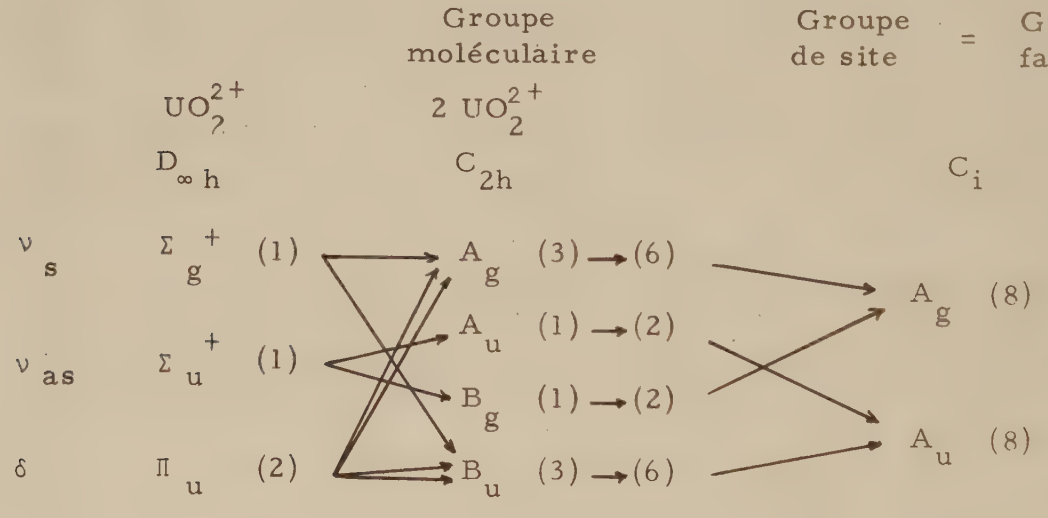
La définition du symbolisme (OH)(H_2O) etc. est donnée page 153.

autres* ; seule la bande située vers 210 cm^{-1} disparaît du spectre des bromures : elle est ainsi attribuée à une vibration $\nu_{U\text{-}Cl(terminal)}$; en outre, les bandes de l'ion NH_4^+ apparaissent vers 1400 et 3200 cm^{-1} pour le composé de l'ammonium. Nous limiterons donc l'étude de cette série de dérivés isotypes à celle du chloro complexe tétranucléaire du potassium, dont nous avons également enregistré le spectre Raman.

1) Vibrations de l'uranyle

Nous devons, pour dénombrer les vibrations, séparer, dans un premier temps, les deux séries non équivalentes de groupements uranyles, comme nous avons dû le faire pour les complexes $M_4(UO_2)_4O_2Cl_8$, $4\,H_2O$ (M = Rb, Cs).

La table de corrélation devient, puisque le groupement tétranucléaire possède pratiquement la symétrie C_{2h} :



Les deux bandes infrarouge intenses, voisines de 900 cm^{-1} (Tableau III-19) sont attribuées aux modes ν_{as} (A_u) des deux séries de groupements uranyles ; dans ce cas encore, on ne doit pas attribuer une bande donnée à des élongations des uranyles de l'une des deux séries plutôt que de l'autre, ou à une combinaison des deux séries. Le passage au

* Tableau III-20, page 160.

groupe de site et au groupe facteur ne modifie ici ni le nombre, ni l'activité des vibrations.

2) Vibrations des ponts

La bande infrarouge moyenne située à 360 cm^{-1} dans l'hydrate se déplace à 346 cm^{-1} dans le deutérate et doit être attribuée à une élongation du pont hydroxyle. Cette vibration est certainement couplée à d'autres modes puisque les deutérates mixtes (Tableau III-19) conduisent à une fréquence intermédiaire.

La bande infrarouge intense située à 538 cm^{-1} est insensible à la deutération et doit être attribuée, comme la raie Raman à 452 cm^{-1}, à une élongation $\nu_{U-O(pont)}$. Il existe, semble-t-il, vers 500 cm^{-1}, une autre bande infrarouge attribuable également aux ponts oxygène, mais il s'y superpose d'autres bandes.

3) Vibrations des groupements hydroxo et aquo

En raison du nombre important de vibrateurs présents dans le motif, on doit s'attendre à de nombreuses superpositions de bandes : seule l'obtention des quatre dérivés isotopiques :

$K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_6$	symbolisé	$(OH)(H_2O)$
$K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(D_2O)_6$		$(OH)(D_2O)$
$K_2(UO_2)_4O_2(OD)_2Cl_4(H_2O)_6$		$(OD)(H_2O)$
$K_2(UO_2)_4O_2(OD)_2Cl_3(D_2O)_6$		$(OD)(D_2O)$

nous a permis d'attribuer les divers modes hydroxo et aquo. Nous avons pu, dans ce cas, obtenir les dérivés isotopiques mixtes bien purs parce que l'échange isotopique, rapide pour les molécules d'eau, y est par contre extrêmement lent pour les groupements hydroxyles en pont : à température ambiante, l'échange est encore négligeable au bout de 6 à 8 jours, conditions dans lesquelles ont été enregistrés les spectres de

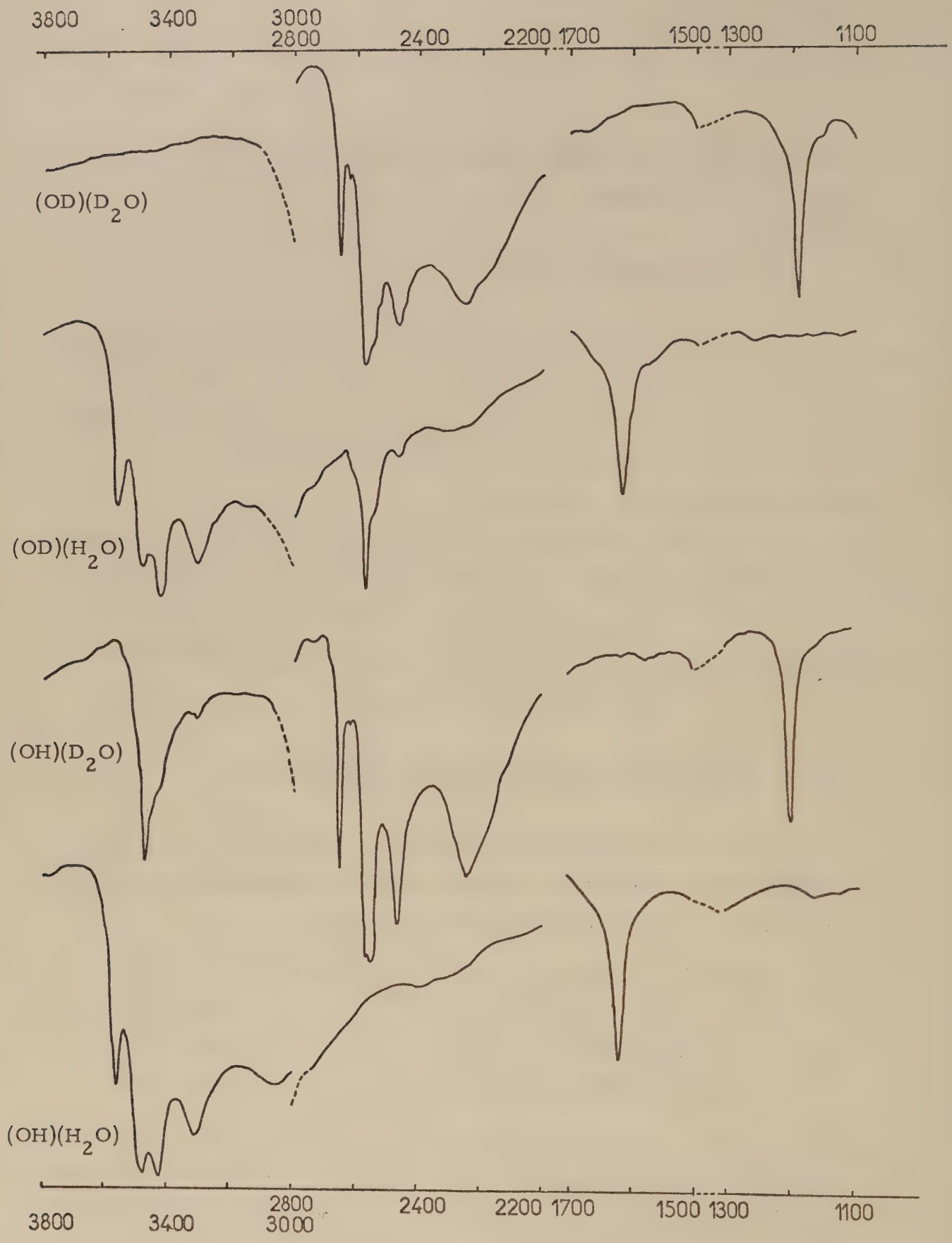


Figure 33

Spectres infrarouge du complexe $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4$, $2\,H_2O$ et de ses dérivés isotopiques obtenus par deutération sélective au niveau des groupements hydroxo et des molécules d'eau.

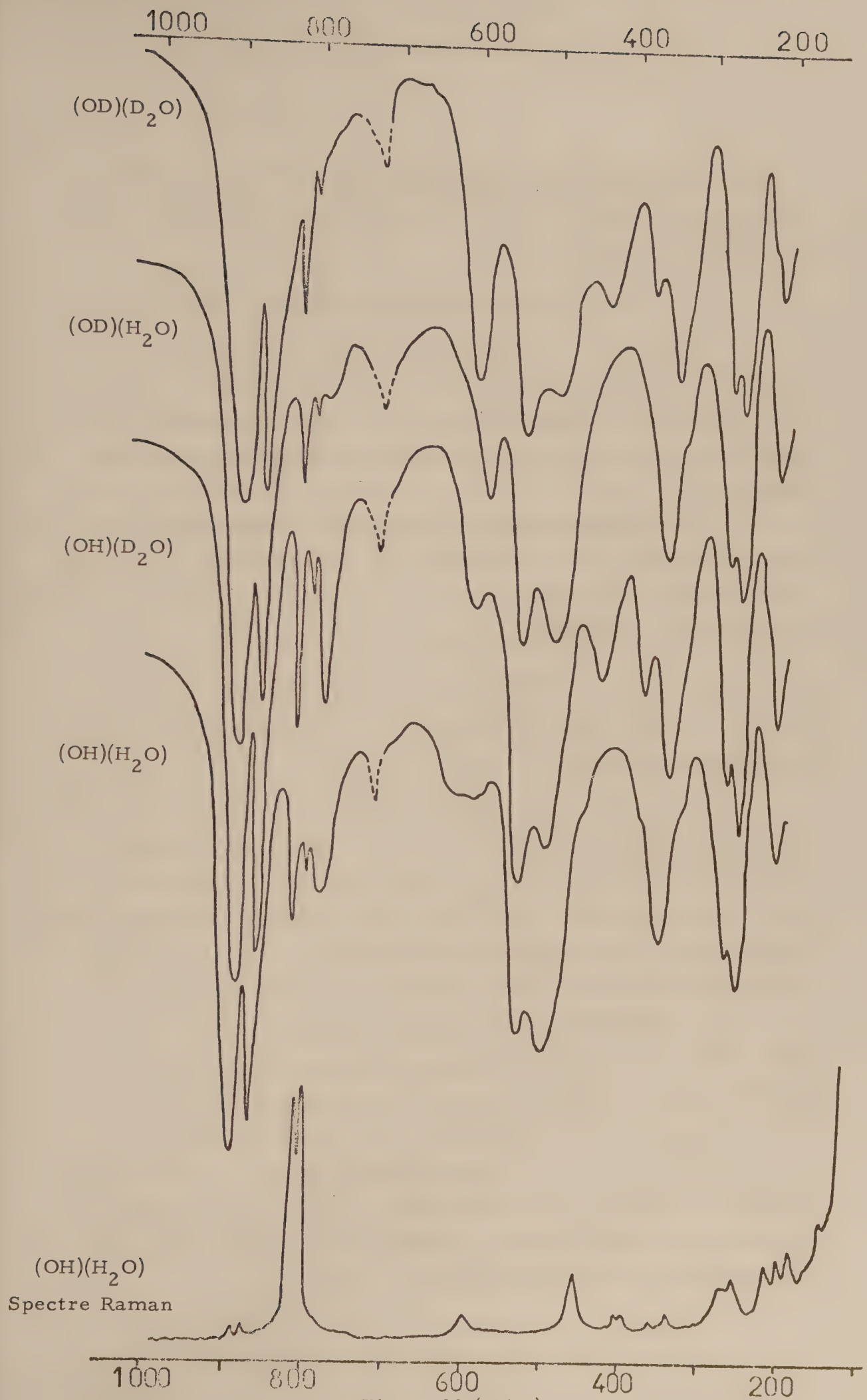


Figure 33 (suite)

la figure 33. Le dérivé totalement deutéré n'a d'ailleurs pu être obtenu que par synthèse à partir de $K_2UO_2Cl_4$, 2 D_2O et $UO_2(OD)_2$, en présence de vapeur de D_2O.

a) Elongations aquo et hydroxo (figure 33)

La bande la plus aigue et de fréquence la plus élevée du spectre infrarouge ne provient pas, comme on aurait pu s'y attendre, des élongations des groupements hydroxo, mais d'élongations d'une molécule d'eau (w3), puisqu'on la retrouve dans le composé mixte $(OD)(H_2O)$.

Le mode d'élongation du groupement hydroxyle est, en fait, situé à 3478 cm^{-1}; il est superposé, dans l'hydrate, à une bande d'élongation de molécule d'eau située à 3490 cm^{-1}, comme le montrent les spectres des composés mixtes.

b) Déformations aquo et hydroxo

Les bandes de déformation des groupements aquo sont attribuées sans difficultés (Tableau III-19).

Le mode δ_{U-O-H} apparaît à 790 cm^{-1}, tandis que la vibration δ_{U-O-D} est observée à 602 cm^{-1} dans le deutérate, à 588 cm^{-1} dans le mixte $(OD)(H_2O)$: ce dernier abaissement de fréquence ne peut s'expliquer que par la présence, à une fréquence légèrement inférieure, d'un mode de libration de molécules d'eau, que l'on observe effectivement à 585 cm^{-1} dans le spectre de l'hydrate (figure 33).

Comme dans le cas des dérivés dihydroxo, il se trouve que le rapport des fréquences δ_{U-O-H} et γ_{U-O-H} est du même ordre de grandeur que le rapport $\delta_{U-O-H}/\delta_{U-O-D}$: dans ces conditions, le mode γ_{U-O-H} se situe à une fréquence très voisine de celle de δ_{U-O-D} ; il se déplace par deutération aux environs de 500 cm^{-1}, fréquence à laquelle se superposent plusieurs modes, comme le montrent les variations d'intensité relative, de largeur et de position de la bande correspondante d'un dérivé isotopique à l'autre.

c) Librations des molécules d'eau

Nous avons déjà vu que la bande 585 cm^{-1} devait être attribuée à une libration de molécules d'eau ; il en est de même de la bande large à 625 cm^{-1} ; par deutération, ces deux modes se trouvent masqués dans le massif 490-540 cm^{-1}.

Les deux composés $(OD)(D_2O)$ et $(OH)(D_2O)$ sont caractérisés par l'apparition de deux bandes situées vers 375 et 435 cm^{-1}, qui proviennent de librations des molécules D_2O. Ces librations conduisent, dans l'hydrate, à un épaulement à 460 cm^{-1} et une bande située aux environs de 500 cm^{-1} ; les déplacements isotopiques sont d'environ 1,15 et 1,20.

4) Discussion : ponts oxo et ponts hydroxo, liaisons hydrogène

Malgré de nombreuses superpositions de bandes, nous avons pu faire l'attribution complète des fréquences infrarouge de ces complexes tétramères, grâce à l'obtention de deutérates mixtes. La bande située vers 500 cm^{-1} est trop intense, en particulier dans le cas du mixte symbolisé : $(OH)(D_2O)$, et du complexe hydraté $(OH)(H_2O)$, pour provenir uniquement de librations D_2O et H_2O respectivement : il existe donc également, au voisinage de cette fréquence, une bande de pont oxo faisant intervenir les deux liaisons U-O(p) les plus longues (2,24 et 2,26 Å), tandis que la liaison la plus courte (2,20 Å) donne lieu à la bande 538 cm^{-1} : ces fréquences sont très voisines de celles qui caractérisent les ponts oxo dans les complexes $M_4(UO_2)O_2Cl_8(H_2O)_2$, 2 H_2O (M = Rb, Cs). Ainsi, l'atome noté O(p) appartient bien à un pont oxo.

L'observation des bandes δ_{U-O-H}, γ_{U-O-H} et ν_{U-OH} -dans des domaines de fréquence tout à fait comparables à ceux des composés dihydroxo diuranyle- met en évidence la présence des ponts hydroxo

auxquels nous faisons correspondre les oxygènes O(h). La présence des diverses liaisons hydrogène, suggérée par les distances O...O, est également confirmée par les spectres infrarouge :

Liaison	Distance	ν O-H(calc)	ν O-H(obs)
O(h)-H...O(201)	3,02	3570	3478
O(w1)-H...O(w3)	2,67	2850	3050 (l)
O(w1)-H...Cl(t)	3,12	3250	3315
O(w2)-H...O'(h)	2,68	2880	3050 (l)
O(w2)-H...O(101)	2,81	3300	3315
O(w3)-H...O'(102)	3,01	3570	3565
O(w3)-H...Cl(t)	3,21	3400	3430

Pour les molécules d'eau, les fréquences d'élongation O-H observées et calculées sont en bon accord ; par contre, la fréquence observée pour l'élongation O-H du groupement hydroxo est anormalement basse, en raison, selon nous, de la polarisation de ce groupement pontant deux uranyles. On constate, du reste, le même écart pour l'hydroxyde $\alpha UO_2(OH)_2$, dans lequel la distance O-H...O de 2,88 Å (8) devrait conduire à une fréquence calculée de 3460 cm^{-1}, alors qu'on l'observe à 3355 cm^{-1} (40).

IV - EVOLUTION THERMIQUE

Le thermogramme du complexe hydraté $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4(H_2O)_4$, 2 H_2O montre le départ rapide, avant 60° C, de quatre molécules d'eau ; la courbe présente en outre un léger accident intermédiaire, correspondant au départ de deux molcules d'eau (figure 34). La deshydratation se produit en fait très lentement, dès la température ordinaire, en atmosphère desséchée : la

Figure 34 a

Evolution thermique de $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4$, 6 H_2O

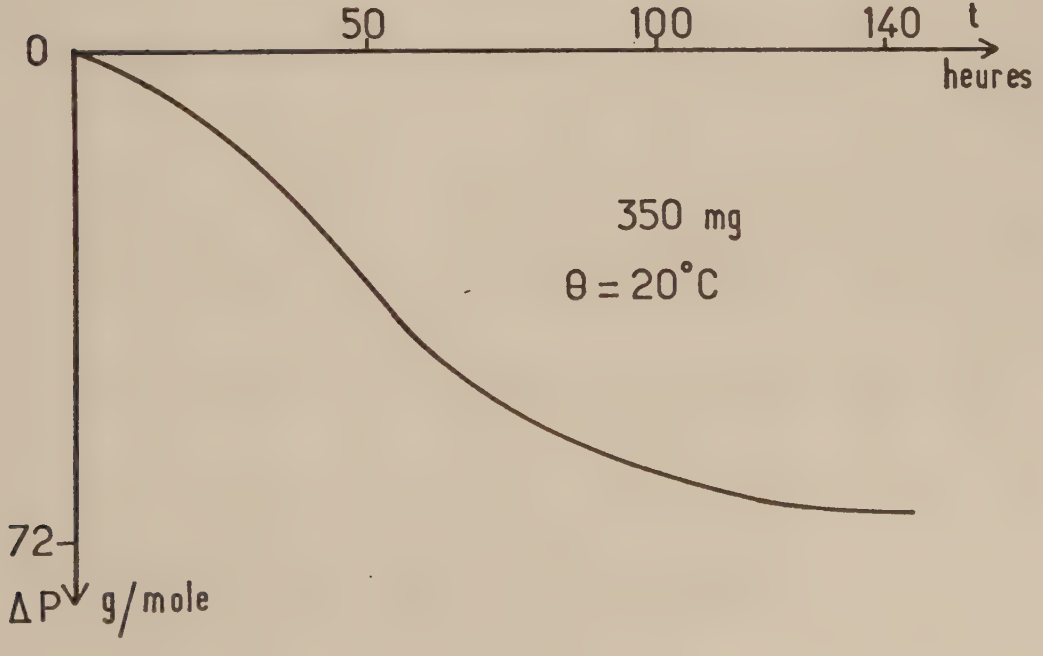


Figure 34b

Déshydratation isotherme de $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4$, 6 H_2O.

TABLEAU III-20

Spectres I. R. des complexes $M_2(UO_2)_4O_2(OH)_2X_4, (H_2O)_6$ (M = K, Rb, NH_4 ; X = Cl, Br)

M = NH_4 ; X = Cl	M = Rb ; X = Cl	M = K ; X = Br	M = Rb ; X = Br	Attributions
3545 m	3570 m	3568 m	3565 m	ν O-H_2 ("O(w3)")
3480 F	3505 F	3492 F		ν O-H
3425 F 3300 (l) 3000 (l)	3450 F 3300 l 3000 (l)	3442 F 3315 m(l) 3000 (l)	3420 tf	ν O-H_2
3220 m(l)				NH_4^+
1612 F 1575 ep	1620 F 1580 ep	1610 F 1575 ep	1605 F 1580 ep	δ H-O-H
1412 F				NH_4^+
898 TF 870 F	905 TF 878 F	900 TF 872 F	902 TF 874 F	ν_{as} O-U-O
823 m 802 f	826 m 805 f	820 m 800 tf	822 m 805 tf	ν_s O-U-O
787 m 600	784 m 590 ?	782 m 590 ?	778 m ?	δ U-O-H γ U-O-H

TABLEAU III-20 (suite)

$M = NH_4$; X = Cl	M = Rb ; X = Cl	M = K ; X = Br	M = Rb ; X = Br	Attributions
à 630 590 m(tl)	à 640 580 m(tl)	à 630 590 m(tl)	à 630 580 m(tl)	libration H_2O
534 TF 495 TF	532 TF 490 TF	530 TF 485 TF	525 TF 480 TF	ν U-O(pont) ν U-O(pont) + lib. H_2O
460 ep	455 ep	440 ep		libration H_2O
375 ep	380 ep(tf)	382 f	375 ep	?
355 m	356 m	354 m	348 m	ν U-OH
327 f	325 f	325 ep	322 ep	déformation ponts oxo
282 m 260 m	278 m 255 m	275 m 258 m	275 m 260 tf 252 m	δ O-U-O
210 m	212 m			ν U-Cl(t)

TABLEAU III-21

Distances réticulaires observées pour les chloro-complexes alcalins de tétrauranyle dihydratés : $M_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4$, 2 H_2O.

M = K	
d(Å)	I/Io
10,19	3
9,45	16
6,37	80
5,87	11
5,54	100
5,07	8
4,75	6
4,60	3
4,36	27
4,22	14
3,969	3
3,817	
3,745	85
3,693	
3,363	50
3,326	65
3,220	3
3,175	8
3,112	31
2,936	21
2,852	26
2,763	27
2,700	20
2,667	10
2,588	23
2,547	20
2,495	5
2,427	3
2,338	3
2,300	3
2,254	10
2,176	6
2,129	48

M = NH_4	
d(Å)	I/Io
10,09	2
9,47	7
6,55	38
6,02	6
5,57	100
5,34	2
4,74	2
4,35	9
4,27	5
3,840	7
3,738	30
3,440	14
3,396	27
3,295	4
3,164	6
3,117	11
3,048	4
2,906	8
2,868	9
2,780	5
2,742	14
2,690	5
2,641	12
2,582	4
2,522	5
2,462	3
2,412	2
2,362	4
2,342	4
2,321	4
2,263	3
2,235	6
2,206	1
2,154	14

M = Rb	
d(Å)	I/Io
10,16	2
9,45	10
6,56	30
6,07	2
5,59	100
5,04	2
4,74	7
4,35	22
4,31	
3,867	12
3,738	30
3,414	52
3,351	
3,290	5
3,160	12
3,110	18
3,058	12
2,910	13
2,870	17
2,797	3
2,745	17
2,701	8
2,629	18
2,592	3
2,526	4
2,475	2
2,426	5
2,358	3
2,326	3
2,240	9
2,196	2
2,169	8
2,127	28

TABLEAU III-22

Distances réticulaires observées pour les bromo-complexes alcalins de tétrauranyle dihydraté : $M_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Br_4$, $2\,H_2O$.

M = K	
d(Å)	I/Io
10,28	3
9,76	5
6,43	50
5,92	5
5,57	100
5,19	2
4,90	3
4,66	2
4,44	11
4,26	4
4,04	2
3,843	20
3,773	15
3,458	24
3,351	34
3,269	28
3,186	28
3,018	20
2,876	14
2,847	25
2,771	10
2,695	14
2,644	14
2,592	6
2,545	9
2,447	4
2,344	4
2,289	11

M = Rb	
d(Å)	I/Io
10,28	3
9,80	9
6,61	45
6,08	2
5,66	100
4,93	6
4,44	14
4,31	8
3,986	8
3,837	20
3,515	30
3,440	45
3,260	20
3,186	23
2,998	11
2,892	20
2,842	ep
2,797	20
2,722	8
2,675	26
2,608	3
2,549	8
2,474	3
2,398	7
2,287	8
2,224	2
2,181	4
2,127	40

TABLEAU III-23

Spectres I. R. de $M_2(UO_2)_4O_2(OH)_2X_4$, 2 H_2O (M = K, NH_4, Rb ; X = Cl, Br)

M = K ; X = Cl	deuterate	M = NH_4 ; X = Cl	M = Rb ; X = Cl	M = K ; X = Br	M = Rb ; X = Br	Attributions
3500 F 3450 F 3000 tl	2380 TF 2360 F 2210 m(l)	3500 F 3450 F	3520 F 3470 F	3500 F 3460 F	3520 m(l) 3480 m(l)	ν O-H et νO-H_2
		3200 m				NH_4^+
1630 m	1200 f	1628 m	1620 m	1632 m	1628 m(l)	δH-O-H
		1417 F				NH_4^+
902 TF 878 TF	905 TF 872 TF	905 TF 875 F	910 TF 880 F	905 TF 875 TF	905 TF 878 TF	ν_{as} O-U-O
828 f 815 tf	827 f 817 tf	822 f 805 f	824 f 812 tf	822 f 808 tf	825 f 805 tf	ν_s O-U-O
788 F 670 f(diff) 615 f	596 F 460 ep	780 F 670 f(diff) 618 m	772 F 670 ep(f) 615 f(l)	783 F 660 f(l) 618 m	775 F 615 m	δU-O-H lib. H_2O γU-O-H
538 TF 508 TF	538 TF 495 F	530 TF 495 TF	535 F 497 TF	530 TF 490 TF	522 TF 485 TF	νU-O(p)

TABLEAU III-23 (suite)

M = K ; X = Cl	deuterate	M = NH_4 ; X = Cl	M = Rb ; X = Cl	M = K ; X = Br	M = Rb ; X = Br	Attributions
443 f 390 ep	377 f 310 ep	428 ep 380 ep	428 ep 388 ep	418 m 385 f	410 ep 375 m	lib. H_2O lib. H_2O
365 F	350 m	357 F	360 m	358 m	345 m	ν U-OH
340 f 340 f	333 m 333 m	335 f 335 f	338 tf 338 tf	338 f 338 f	335 m 335 m	déformation des ponts oxo
280 ep 263 TF	277 ep 260 TF	287 m 258 TF	280 ep 262 TF	278 F 260 TF	275 F 258 TF	δ O-U-O
238 m 212 f	234 m 212 tf	232 F 210 ep	234 m			ν U-Cl(t)

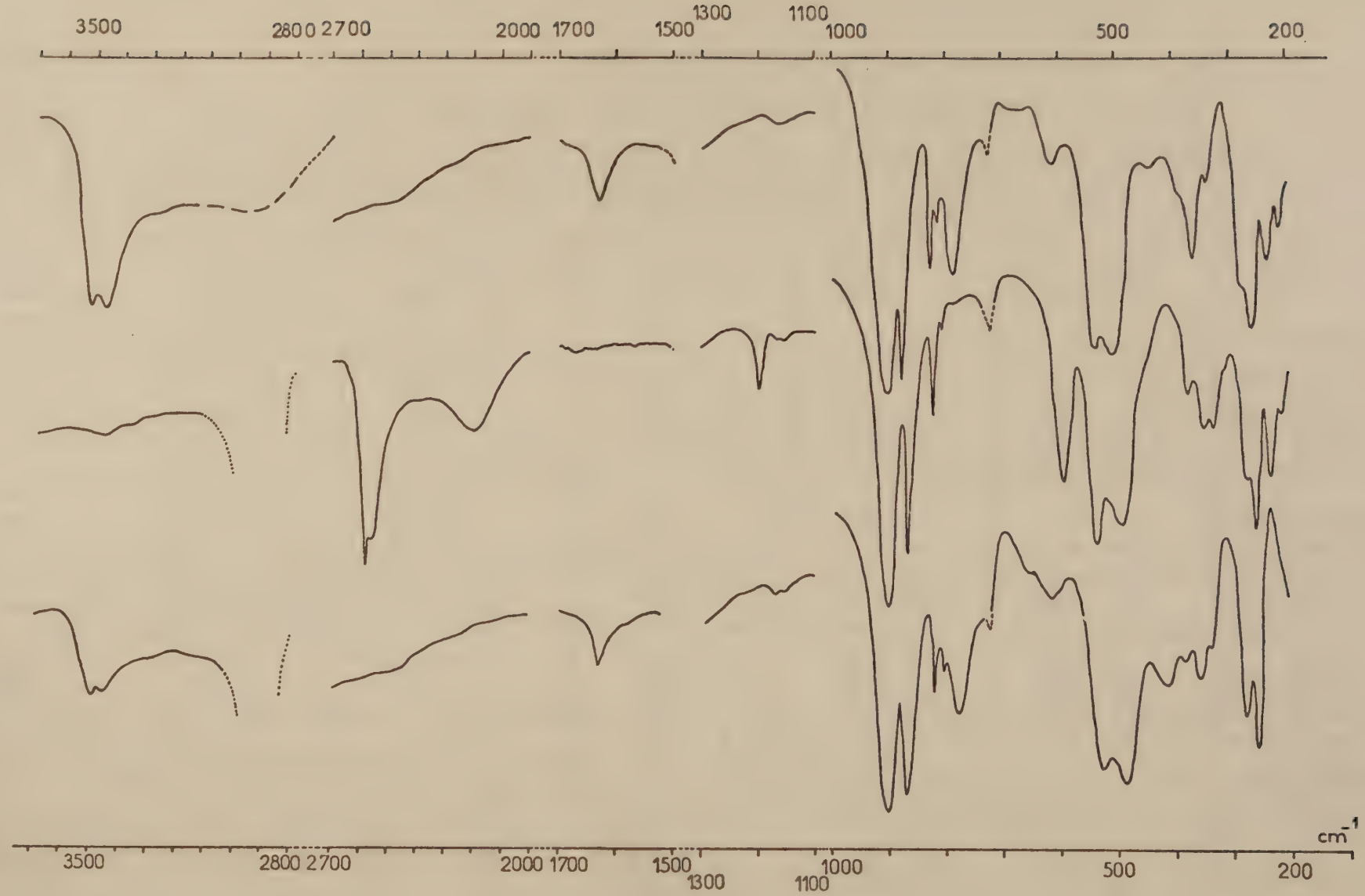


Figure 35

Spectres de vibration des complexes $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4$, 2 H_2O, $K_2(UO_2)_4O_2(OD)_2Cl_4$, 2 D_2O et $K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Br_4$, 2 H_2O.

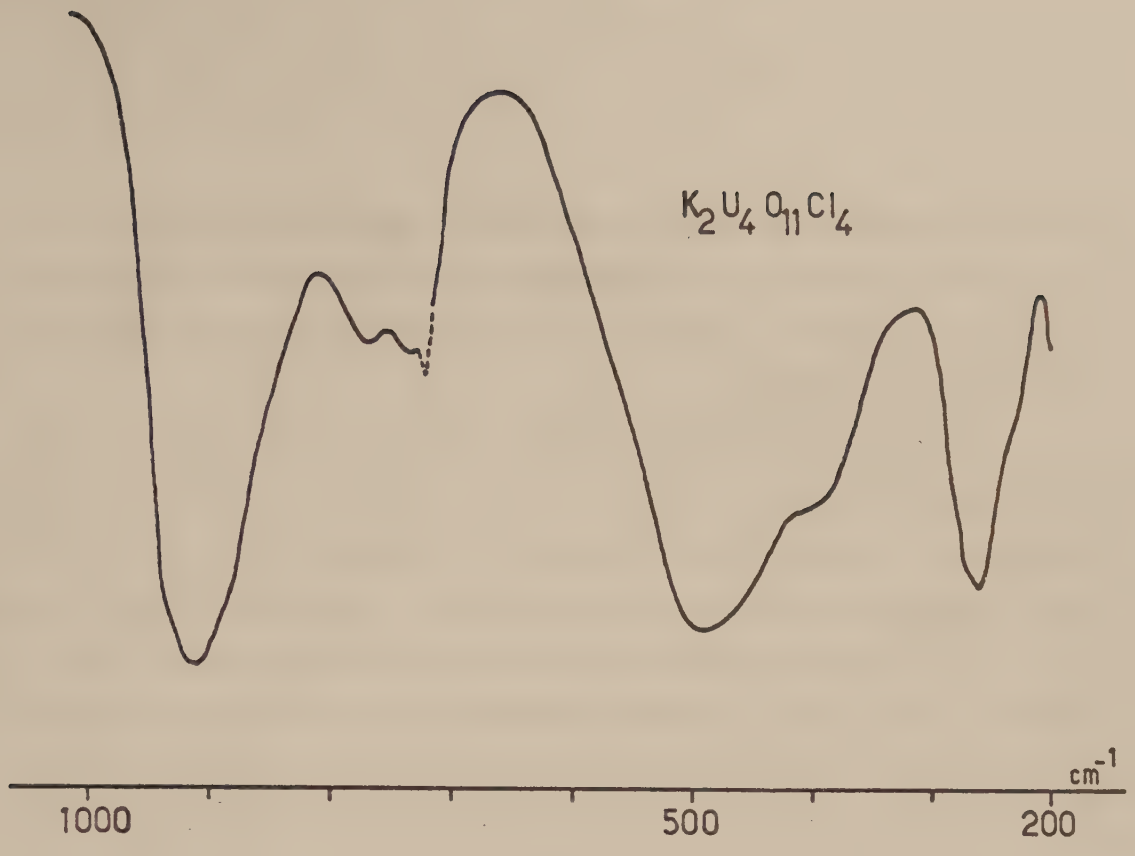


Figure 36

Spectre infrarouge de $K_2U_4O_{11}Cl_4$.

TABLEAU III-24

Spectre infrarouge de $K_2U_4O_{11}Cl_4$

935 ep 912 TF 890 ep	νas O-U-O
770 m 735 m	νs O-U-O
485 TF 400 F	ponts oxo
265 F 240 ep	δ O-U-O

courbe enregistrée est alors parfaitement régulière et l'on aboutit, en une semaine environ, au dihydrate dont le diagramme de diffraction X caractéristique (Tableau III-21, 22) est totalement différent de celui de l'hexahydrate.

Les molécules d'eau perdues les premières sont, a priori, les molécules O(w2) non coordinées aux uranyles ; c'est le changement de structure, observé dès le début de la deshydratation, qui doit favoriser le départ simultané de deux des quatre molécules d'eau coordinées.

Les spectres infrarouge des complexes dihydratés (figure 35 Tableau III-23) sont, de façon inattendue, très voisins de ceux des hexahydrates de départ : le motif tétramoléculaire est donc très peu perturbé malgré le départ de deux molécules d'eau coordinées.

Le dihydrate est stable jusqu'à 200° C environ : il perd alors deux molécules d'eau et, presque simultanément, la molécule d'eau provenant de la condensation des ponts hydroxyles, pour conduire au composé orangé $K_2U_4O_{11}Cl_4$ (figure 36, Tableau III-24) amorphe aux rayons X ; son spectre infrarouge présente d'ailleurs des bandes très larges qui suggèrent une polymérisation complète ; la disparition des bandes d'élongation U-Cl(terminal) confirme, du reste, que tous les atomes de chlore y forment des ponts.

CONCLUSION

L'étude structurale d'hydroxo halogénures d'uranyle, due à M. ABERG (17) (22) a mis en évidence, pour la première fois, de façon irréfutable, des groupements dinucléaires ou tétranucléaires de l'uranyle. Nous avons, pour notre part, isolé des nitrato complexes dinucléaires de l'uranyle comportant un double pont hydroxyle, ainsi que deux séries originales d'halogéno complexes alcalins tétranucléaires de l'uranyle. Tous ces composés ont fait l'objet de déterminations structurales et d'études vibrationnelles.

Parmi les complexes polynucléaires de l'uranyle, le chlorure anhydre UO_2Cl_2 présente un arrangement tridimensionnel tout à fait particulier (24). Nous avons donné la première interprétation correcte des spectres de vibration de ce composé en montrant qu'on devait impérativement tenir compte des quatre motifs présents dans la maille primitive.

Les spectres de vibration du chlorure de dihydroxo diuranyle dans lequel les molécules neutres ne sont reliées que par des liaisons

hydrogènes(17) s'interprètent, au contraire, à partir du motif $|UO_2(OH)_2UO_2|\,Cl_2(H_2O)_4$; la présence des vibrations ν_{U-OH}, δ_{U-O-H} et γ_{U-O-H} prouve définitivement l'existence, suggérée par l'étude structurale, d'un double pont hydroxyle reliant les uranyles.

Ces résultats permettent d'interpréter les spectres de vibration du nitrato complexe $|UO_2(OH)_2UO_2|\,(NO_3)_2,\,(H_2O)_4$: il doit comporter un double pont hydroxo ainsi que des groupements nitrato bidentates, et être fortement dissymétrique, comme le confirme son évolution thermique. La détermination de sa structure à partir d'un monocristal confirme ces conclusions : la dissymétrie moléculaire provient de ce que l'un des uranyles est coordiné par les deux groupements nitrato, tandis que l'autre l'est par trois molécules d'eau ; la cohésion du cristal est assurée par des liaisons hydrogènes.

Le nitrate de dihydroxo diuranyle conduit, par addition de nitrates alcalins, aux nitrato complexes $M_2\,|UO_2(OH)_2UO_2|\,(NO_3)_4,\,H_2O$ (M = K, NH_4, Cs). Leur étude vibrationnelle permet, en l'absence de monocristaux, d'y montrer l'existence de l'ion binucléaire $|UO_2(OH)_2UO_2(NO_3)_4|^{2-}$ où chaque uranyle serait cette fois coordiné par deux groupements nitrato bidentates ; la symétrie n'est toutefois pas rigoureusement D_{2h} en raison de la non-équivalence des deux groupements hydroxyles : la molécule d'eau de cristallisation est en effet liée -par liaison hydrogène- à l'un d'entre eux. Les fréquences d'élongation ν_{U-OH} du double pont hydroxyle, comparables à celles des complexes précédents, correspondent à des distances U-OH d'environ 2, 4 Å et U-U de l'ordre de 4 Å.

De nouveaux complexes tétranucléaires appartenant aux systèmes $M_2UO_2X_4$-UO_3-H_2O (M = alcalin ; X = Cl, Br) ont été préparés par réaction à l'état solide ; ils se répartissent en deux séries définies par des valeurs du rapport : $UO_3/M_2UO_2X_4$ égales à 1 et 3.

La première série comporte des complexes isotypes, de formule brute $M_2U_2O_5Cl_4$, 2 H_2O (M = Rb, Cs). L'étude structurale, à partir d'un monocristal,du complexe de rubidium rèvèle la présence d'anions tétranucléaires dans lesquels les quatre groupements uranyles, parallèles entre eux, sont reliés deux à deux, dans leur plan équatorial, soit par des doubles ponts oxygènes, soit par des doubles ponts mixtes oxygène-chlore, ce qui implique la formule structurale $Rb_4|(UO_2)_4O_2Cl_8(H_2O)_2|2\ H_2O$. Les ions Rb^+ formant un polyèdre qui encage l'anion tétranucléaire, les spectres de vibration peuvent s'interpréter à partir du motif anionique : l'absence des vibrations caractéristiques de groupements hydroxo montre que les atomes d'oxygène reliant les uranyles constituent effectivement des ponts oxo dont la présence est confirmée par une absorption intense vers 500 cm^{-1}.

La deuxième série comporte des complexes isotypes, de formule brute $M_2U_4O_{11}Cl_4$, 7 H_2O (M = K, Rb ; X = Cl, Br , M = NH_4 ; X = Cl). L'étude structurale du chlorocomplexe de potassium met en évidence un anion tétranucléaire $|(UO_2)_4O_2(OH)_2X_4(H_2O)_4|^{2-}$, qui diffère essentiellement du précédent par le remplacement de deux des ponts chloro par des ponts hydroxo. Sa deutération conduit, de façon tout à fait exceptionnelle, à une substitution isotopique sélective au niveau des molécules d'eau d'une part, des groupements hydroxo d'autre part : l'obtention des quatre dérivés correspondants permet ainsi -malgré la complexité des spectres- d'attribuer, entre autres, les fréquences caractéristiques des ponts hydroxo qui se situent dans les mêmes domaines que pour les autres complexes hydroxo de l'uranyle ; les modes d'élongation des ponts oxo apparaissent toujours vers 500 cm^{-1}.

En raison de la précision de la détermination structurale de ce complexe, les écarts à la linéarité ($\sim 3°$) des ions uranyles y sont, pour la première fois, significatifs ; rappelons qu'en l'absence de perturbations dues à la dissymétrie des coordinats, l'ion uranyle peut être strictement linéaire (6) (10).

TABLEAU C-1 Caractéristiques structurales et vibrationnelles de complexes polynucléaires de l'uranyle

Composés	références struct.	références vib.	distances U-U	O-U-O uranyle d_{U-O}(Å)	O-U-O uranyle α(°)	O-U-O uranyle ν as(IR)	U-OH ou U-F pont d	U-OH ou U-F pont α	U-OH ou U-F pont ν(IR)	U-O pont d	U-O pont α	U-O pont ν(IR)
$\lvert UO_2(OH)_2UO_2\rvert\ Cl_2(H_2O)_4$	(17)		3,944(1)	$\overline{1,79}$	178	à 949 930	à 2,33 2,40	$\overline{113}$	à 418 362			
$\lvert UO_2(OH)_2UO_2\rvert\ (NO_3)_2(H_2O)_4$			3,939(1)	$\overline{1,77}$(3)	$\overline{178}$(1)	à 951 934	à 2,39 2,43	$\overline{111,5}$	à 485 367			
$K_2\lvert UO_2(OH)_2UO_2\rvert(NO_3)_4\ H_2O$			∼ 4	∼1,78		936 928	∼ 2,4		à 480 383			
$CsUO_2F_3,\ H_2O$	(19)	(38)	4,15(2)	1,73(3) 1,77(3)	179(3)	927 900	2,37 2,48	118	à 436 388			
$(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_2, xH_2O$	(22)		3,78 3,89 4,04	n. i.	n. i.		2,39 2,41	n. i.		2,17 2,24 2,26		
$K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4,\ 6H_2O$			3,692 3,792(1) 4,059(1)	1,770(6) 1,790(6)	177,0(7) 175,6(7)	898 873	2,20 2,39	104,9	360	2,20 2,25 2,26	110 117 131	538 500
$Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8,\ 4H_2O$			3,682 3,986(1) 3,997(1)	1,77(1) 1,79(2)	177,7(7) 175,4(8)	908 894				2,20 2,27 2,29	109 126 126	495 475
$Cs_{0,9}UO_2OCl_{0,9}$	(12)		3,704 4,10	1,82(2) 1,85(2)	"presque linéaire"	855				2,17 2,30 2,30	n. i.	515 415
$CaUO_4$	(11)	(64)		1,91±0,1	180,00	720				2,29	n. i.	420
α $UO_2(OH)_2$	(8)	(40)	4,24	1,71(3)	180,00	960 934	2,46 2,51	114 117	à 544 333			

n. i. : valeur non indiquée dans la publication originale

Les valeurs surlignées sont des valeurs moyennes

La comparaison des données structurales et vibrationnelles relatives aux divers complexes dinucléaires, tétranucléaires et polynucléaires de l'uranyle, rassemblées dans le Tableau C-1, conduit aux conclusions générales suivantes :

1) Les deux distances U-O de l'ion uranyle, intrinsèquement linéaire et symétrique , sont en général voisines de 1,78 Å ; toutefois, dans les uranates et le chlorouranate de césium, elles sont notablement plus élevées avec, corrélativement, un abaissement des fréquences d'élongation U-O.

2) Les coordinats sont toujours situés à proximité du plan équatorial de l'uranyle ; celui-ci présente, dans ces complexes dinucléaires et tétranucléaires, une coordinence 5 quand les coordinats sont monodentates, une coordinence 6 dans le cas de groupements nitrato bidentates. Les groupements uranyles y sont parallèles entre eux, comme dans ses composés polynucléaires parmi lesquels le chlorure UO_2Cl_2 présente une structure exceptionnelle.

3) La condensation des uranyles conduit à ces complexes par mise en commun d'atomes d'oxygène, d'halogène ou de groupements hydroxo. La géométrie de ces divers types de ponts varie peu d'un complexe à l'autre : ainsi, l'angle des ponts hydroxo y est toujours de 110°, ce qui suggère pour l'oxygène un environnement tétraédrique que confirme l'orientation des liaisons hydrogènes ; dans les ponts oxo, l'atome d'oxygène présente par contre un environnement trigonal. L'utilisation conjugée des méthodes cristallographiques et vibrationnelles a permis de différencier les ponts hydroxo des ponts oxo et de les caractériser.

BIBLIOGRAPHIE

(1) I. I. CHERNYAEV - "Complex compounds of uranium", Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem 1966.

(2) A. F. WELLS - "Structural Inorganic Chemistry", 4e edition, Clarendon Press, Oxford 1975

(3) G. H. DIEKE et A. B. F. DUNCAN - "Spectroscopic properties of Uranium Compounds", Mac Graw Hill ed. 1949

(4) H. T. EVAND Jr., Science, 141, 1963, p. 154

(5) D. HALL, A. D. RAE et T. N. WATERS, Acta Cryst. 20, 1966, p. 160

(6) W. H. ZACHARIASEN, Acta Cryst. 7, 1954, p. 783

(7) N. KENT DALLY, M. H. MULLER et S. M. SIMONSEN, Inorg. Chem., 10, n° 2, 1971, p. 323

V. M. VDOVENKO, E. V. STROGANOV, A. P. SOKOLOV et G. LUNGU, Radiokhimiya, vol. 4, 1952, p. 59

(8) J.C. TAYLOR, Acta Cryst., B27, 1971, p. 1088

(9) M.J. BANNISTER et J.C. TAYLOR, Acta Cryst., B26, 1970, p. 1775

(10) W.H. ZACHARIASEN, Acta Cryst., 7, 1954, p. 788

(11) W.H. ZACHARIASEN, Acta Cryst., 1, 1948, p. 281

(12) J.G. ALLPRESS et A.D. WADSLAY, Acta Cryst., 17, 1964, p. 41

(13) J. SUTTON, J. Chem. Soc., 1949, p. 275

(14) P. SOUCHAY - "Ions minéraux condensés", Masson ed. Paris 1969, p. 380

(15) J. LUCAS, Revue de Chimie Minérale, 1, 1964, p. 479

(16) M. GUEGUIN, Thèse, Rennes 1966
J. PRIGENT et M. GUEGUIN, C.R. Acad. Sci. 258, 1964, p. 4069

(17) M. ABERG, Acta Chem. Scand. 23, 1969, p. 791

(18) A. PERRIN, C.R. Acad. Sci., 270, 1970, p. 319

(19) NGUYEN QUY DAO, Acta Cryst. B28, 1972, p. 2011

(20) S. JAMET, NGUYEN QUY DAO et J.C. MORLAES, C.R. Acad. Sci. 281C, 1975, p. 593

(21) G. PRINS et E.H.P. CORDFUNKE, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1975, p. 119

(22) M. ABERG, Acta Chem. Scand., 25, n° 1, 1971, p. 368

(23) P.C. DEBETS, Acta Cryst., B24, 1968, p. 400

(24) J.C. TAYLOR et P.W. WILSON, Acta Cryst., B29, 1973, p. 1071

(25) H. GERDING, G. PRINS et W. GABES, Revue de Chimie Minérale, 12, 1975, p. 303

(26) J.J. KATZ et E. RABINOWITCH - "The Chemistry of uranium", Mac Graw-Hill ed. 1951, p. 244

(27) E.H.P. CORDFUNKE et P.C. DEBETS, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1964, p. 1671

(28) G. PRINS - "Investigations on uranyl chloride, its hydrates and basic salts", R.C.N. Report, n° 186, 1973, Petten, Netherlands.

(29) J.C. LEVET, Communication personnelle

(30) J. PRIGENT et J. LUCAS, C.R. Acad. Sci., 251, 1960, p. 388

(31) F. MYLIUS et R. DIETZ, Ber., 34, 1901, p. 2774

(32) S. PETERSON, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 1961, p. 135

(33) M. CAMELOT, Thèse, Besançon 1968

(34) J.Y. LE MAROUILLE, Thèse, Rennes 1972

(35) J. PRIGENT, C.R. Acad. Sci., 247, 1958, p. 1737

(36) A. PERRIN et J. PRIGENT, Bull. Soc. Chim. Fr., 9, 1969, p. 3077

(37) J.I. BULLOCK et F.W. PARRETT, Can. J. Chem. 48, 1970, p. 3095

(38) M. KNIDIRI, Thèse, Paris 1975

(39) E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS - "Molecular vibrations", Mac Graw-Hill ed. New-York 1955

(40) A.M. DEANE, J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 1961, p. 238

(41) I. NIKAGAWA et T. SHIMANOUCHI, Spectrochim. Acta, 20, 1964, p. 429

(42) J.L. WOODHEAD, A.M. DEANE, A.C. FOX et J.M. FLETCHER, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1966, p. 2175

(43) A. PERRIN et J. PRIGENT, Bull. Soc. Chim. Fr. 11-12, 1975, p. 2450

(44) R.S. ONDREJCIN et T.P. GARRET, J. Phys. Chem., 65, 1961, p. 470

(45) B.M. GATEHOUSE et A.E. COMYNS, J. Chem. Soc., 802, 1958, p. 3965

(46) V.M. VDOVENKO, D.N. SOUGLOBOV et V.A. KRASSILNIKOV, Radiokhimyia SSSR, 5, 3, 1963, p. 311

(47) G.A. BARCLAY, T.M. SABINE et J.C. TAYLOR, Acta Cryst., 19, 1965, p. 205

(48) A.B.P. LEVER, E. MANTOVANI et B.S. RAMASWAMY, Can. J. Chem., 49, 1971, p. 1957

(49) I.I. KAPSHUKOV, Y.F. VOLKOV, E.P. MOSKVICHEV, I.A. LEBEDEV et G.N. YAKOVLEV, J. Struct. Chem. (USSR), 12, 1971, p. 77

(50) R.B. ROOF, Phys. Rev., 113, 1959, p. 820

(51) "International Tables for X-Ray Crystallography", Kynoch Press, Birmingham 1962

(52) V. VAND, P.F. EILAND et R. PEPINSKY, Acta Cryst. 10, 1957, p. 303

(53) J.B. FORSYTH et M. WELLS, Acta Cryst., 12, 1959, p. 412

(54) F.H. MOORE, Acta Cryst., 12, 1959, p. 1169

(55) C.T. PREWITT - "Fortran IV, Full Matrix Crystallographic Least Squares Program, SFLS-5", 1966

(56) G.C. PIMENTEL et A.L. Mac CLELLAN - "The Hydrogen bond", San Francisco 1960

(57) J.C. TAYLOR et P.W. WILSON, Acta Cryst., B30, 1974, p. 169

(58) A. PERRIN et J. PRIGENT, Bull. Soc. Chim. Fr. (sous presse)

(59) C.C. ADDISON, H.A.J. CHAMP, N. HODJE et A.H. NORBURY, J. Chem. Soc., 1963, p. 2354

(60) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R.E. RUNDLE, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 6480

(61) NGUYEN QUY DAO et S. CHOUROU, C.R. Acad. Sci., 274, 1972, p. 745

(62) J.I. BULLOCK, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 2257

(63) J.R. FERRARO, C. CRISTALLINI et I. FOX, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1967, p. 139.

(64) P. CAILLET et R. BROCHU, Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 1970, p. 41.

ANNEXES

FACTEURS DE STRUCTURE.

ANNEXE I

FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES POUR

$|UO_2(OH)_2UO_2|(NO_3)_2, 4H_2O$

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
6	0	10	-226	-35	4	0	5	1412	1384	9	0	1	353	191	2	1	5	1289	1307	-8	1	1	560	552	7	-1	3	707	617
0	0	10	-684	-736	3	0	5	526	514	8	0	1	1000	970	1	1	5	695	643	-9	1	1	-335	-297	9	1	-4	-414	-290
-3	0	10	-1081	-1010	2	0	5	201	224	6	0	1	-206	-53	-1	1	5	1938	1890	9	1	0	-665	-751	7	1	-4	-316	-424
-4	0	10	-442	-425	1	0	5	1348	1420	5	0	1	1065	1069	-2	1	5	1701	1608	6	1	0	-886	-895	6	1	-4	-904	-865
-6	0	10	-1042	-1055	0	0	5	207	203	4	0	1	554	532	-4	1	5	1482	1498	5	1	0	-332	-365	5	1	-4	1008	1034
-7	0	10	-624	-687	-1	0	5	-411	-446	3	0	1	-820	-797	-5	1	5	1981	2154	4	1	0	475	534	4	1	-4	297	295
-9	0	10	-615	-617	-2	0	5	1222	1131	2	0	1	1304	1308	-7	1	5	317	328	3	1	0	-879	-900	3	1	-4	-830	-828
7	0	9	495	452	-3	0	5	942	896	1	0	1	1080	1110	-8	1	5	1091	1161	2	1	0	-642	-661	2	1	-4	882	841
4	0	9	657	650	-4	0	5	-1003	-976	0	0	1	-1119	-1088	8	1	4	-614	-497	1	1	0	1881	1927	1	1	-4	1002	889
3	0	9	594	618	-5	0	5	207	311	-2	0	1	1044	1026	7	1	4	202	80	-1	1	0	-714	-624	0	1	-4	-409	-421
2	0	9	-263	-82	-6	0	5	567	568	-3	0	1	-308	-408	6	1	4	-377	-406	-2	1	0	2289	2184	1	-1	4	1120	1088
1	0	9	592	656	-7	0	5	-849	-896	-4	0	1	-849	-820	5	1	4	-814	-894	-3	1	0	850	839	2	-1	4	1948	1926
0	0	9	1264	1249	-8	0	5	-333	-280	-5	0	1	614	616	3	1	4	218	20	-4	1	0	-530	-517	4	-1	4	356	437
-2	0	9	179	164	-9	0	5	259	263	-6	0	1	-760	-784	2	1	4	-983	-1000	-5	1	0	885	936	5	-1	4	1661	1697
-3	0	9	985	975	7	0	4	-325	-72	-7	0	1	-919	-929	0	1	4	653	666	6	1	0	1216	1227	7	-1	4	183	106
-5	0	9	-240	-222	6	0	4	965	998	9	0	0	365	380	-1	1	4	-921	-871	-8	1	0	637	655	8	-1	4	867	882
-6	0	9	717	722	3	0	4	1368	1385	8	0	0	-175	-148	-3	1	4	1802	1713	-9	1	0	1045	1038	9	-1	4	440	417
7	0	8	-421	-231	2	0	4	1064	1071	7	0	0	885	924	-5	1	4	-214	-158	8	1	-1	-936	-989	9	1	-5	-428	-443
6	0	8	330	104	1	0	4	-305	-297	6	0	0	1053	1046	-6	1	4	1031	1117	7	1	-1	-1017	-1056	8	1	-5	-1211	-1178
5	0	8	259	404	0	0	4	1503	1440	5	0	0	-199	-50	-7	1	4	452	403	6	1	-1	183	69	6	1	-5	-291	-273
3	0	8	434	232	-1	0	4	1752	1597	4	0	0	1287	1289	-8	1	4	-205	-232	5	1	-1	-1113	-1167	5	1	-5	-1950	-1968
2	0	8	744	808	-2	0	4	-433	-368	3	0	0	2011	2098	-9	1	4	660	701	4	1	-1	-2089	-2103	4	1	-5	-864	-893
1	0	8	-331	-123	-3	0	4	1393	1357	1	0	0	1179	1252	7	1	3	-815	-762	2	1	-1	-595	-577	2	1	-5	-1921	-1736
-1	0	8	1492	1473	-4	0	4	2389	2323	2	1	10	518	513	6	1	3	-210	-223	1	1	-1	-3003	-2787	1	1	-5	-1260	-1190
-2	0	8	724	694	-5	0	4	218	249	0	1	10	527	577	4	1	3	-1406	-1487	0	1	-1	-784	-771	0	1	-5	233	176
-4	0	8	1150	1111	-6	0	4	337	392	4	1	9	501	339	3	1	3	-1021	-1079	2	-1	1	-2165	-2131	1	-1	5	-1273	-1284
-5	0	8	868	820	-7	0	4	1462	1531	2	1	9	432	421	1	1	3	-1985	-2090	3	-1	1	-988	-974	2	-1	5	-1296	-1310
-7	0	8	713	726	-8	0	4	446	410	1	1	9	890	935	0	1	3	-1313	-1411	5	-1	1	-994	-987	3	-1	5	223	240
-8	0	8	898	993	9	0	3	-643	-682	8	1	8	-393	-398	-2	1	3	-1249	-1182	6	-1	1	-614	-670	5	-1	5	-676	-725
9	0	7	-489	-427	6	0	3	-1121	-1126	7	1	8	-410	-245	-3	1	3	-3137	-3227	7	-1	1	273	252	8	1	-6	567	554
8	0	7	-301	-279	5	0	3	-316	-365	5	1	8	-671	-571	-4	1	3	-568	-583	9	-1	1	-621	-610	7	1	-6	-676	-626
6	0	7	-659	-632	4	0	3	-272	-80	4	1	8	-570	-559	-5	1	3	-477	-482	8	1	-2	890	906	5	1	-6	658	629
5	0	7	-793	-815	3	0	3	-1679	-1713	2	1	8	-630	-558	-6	1	3	-1818	-1843	7	1	-2	183	317	4	1	-6	-803	-793
4	0	7	-245	-116	2	0	3	-393	-393	1	1	8	-826	-871	-7	1	3	-581	-531	6	1	-2	-577	-553	3	1	-6	-1389	-1320
3	0	7	-606	-620	1	0	3	425	423	-2	1	8	-1040	-1022	-8	1	3	180	66	5	1	-2	663	647	1	1	-6	-1027	-992
2	0	7	-1243	-1283	0	0	3	-1022	-1009	-3	1	8	251	193	-9	1	3	-699	-740	4	1	-2	795	851	0	1	-6	-1635	-1615
1	0	7	-180	-124	-1	0	3	-1258	-1162	-5	1	8	-619	-708	7	1	2	830	800	3	1	-2	-892	-877	1	-1	6	-159	-105
-1	0	7	-1477	-1454	-2	0	3	722	665	-7	1	8	574	572	4	1	2	987	1036	1	1	-2	1026	956	3	-1	6	-1705	-1718
-2	0	7	-377	-261	-3	0	3	-302	-231	4	1	7	-297	-235	3	1	2	324	383	0	1	-2	-2002	-1967	4	-1	6	-496	-616
-3	0	7	365	397	-4	0	3	-986	-981	3	1	7	-917	-1007	2	1	2	-818	-828	1	-1	2	-1316	-1259	6	-1	6	-926	-958
-4	0	7	-918	-873	-5	0	3	932	965	1	1	7	-292	-275	1	1	2	878	910	2	-1	2	835	795	7	-1	6	-527	-576
-5	0	7	-273	-263	-6	0	3	598	624	0	1	7	-1436	-1485	-1	1	2	-1934	-1793	3	-1	2	-1004	-1005	8	-1	6	-274	-19
-6	0	7	586	623	-7	0	3	-470	-478	-3	1	7	-1555	-1426	-4	1	2	-1617	-1656	4	-1	2	-1586	-1636	9	1	-7	190	279
-9	0	7	667	745	-8	0	3	644	661	-4	1	7	-1130	-1059	-5	1	2	-814	-810	5	-1	2	257	137	7	1	-7	1185	1189
9	0	6	329	237	-9	0	3	581	649	-6	1	7	-909	-929	-6	1	2	431	432	6	-1	2	-534	-617	6	1	-7	634	609
7	0	6	-378	-426	8	0	2	-718	-791	-7	1	7	-1000	-1132	-7	1	2	-1038	-1020	7	-1	2	-1258	-1299	4	1	-7	1427	1357
5	0	6	-286	-121	7	0	2	-337	-328	7	1	6	567	563	-8	1	2	-887	-799	8	-1	2	-477	-294	3	1	-7	1556	1475
4	0	6	-1007	-957	5	0	2	-1022	-1008	6	1	6	579	613	8	1	1	263	306	9	1	-3	744	772	2	1	-7	-216	-189
1	0	6	-1322	-1324	4	0	2	-1140	-1156	4	1	6	505	476	6	1	1	1084	1119	7	1	-3	885	869	1	1	-7	1101	1112
0	0	6	-739	-675	3	0	2	332	280	3	1	6	829	773	5	1	1	910	975	6	1	-3	1996	2070	0	1	-7	1376	1379
-1	0	6	285	360	2	0	2	-2109	-2126	1	1	6	217	111	4	1	1	-267	-314	5	1	-3	407	404	2	-1	7	359	211
-2	0	6	-1696	-1556	1	0	2	-2635	-2688	0	1	6	1181	1207	3	1	1	1882	1984	4	1	-3	476	461	3	-1	7	676	716
-3	0	6	-1665	-1534	-1	0	2	-1584	-1440	-1	1	6	-328	-316	2	1	1	2341	2436	3	1	-3	1807	1747	4	-1	7	-277	-75
-5	0	6	-993	-957	-2	0	2	-3555	-3390	-2	1	6	-540	-506	0	1	1	936	1033	2	1	-3	644	596	9	1	-8	320	454
-6	0	6	-1145	-1175	-3	0	2	-335	-384	-3	1	6	1070	1043	-1	1	1	3041	3135	0	1	-3	2143	1969	8	1	-8	318	415
-8	0	6	-317	-325	-4	0	2	-489	-438	-5	1	6	-755	-857	-2	1	1	543	590	1	-1	3	1172	1210	5	1	-8	912	900
-9	0	6	-1065	-1086	-5	0	2	-1994	-2032	-6	1	6	364	271	-4	1	1	1668	1693	2	-1	3	-476	-388	3	1	-8	710	719
8	0	5	560	504	-6	0	2	-949	-960	-8	1	6	-663	-758	-5	1	1	973	980	3	-1	3	1425	1423	2	1	-8	1762	1703
7	0	5	832	796	-8	0	2	-877	-950	8	1	5	346	355	-6	1	1	-165	-150	4	-1	3	1171	1092	1	-1	8	1443	1472
5	0	5	538	559	-9	0	2	-650	-667	5	1	5	1006	1061	-7	1	1	1076	1082	5	-1	3	-425	-373	2	-1	8	650	669

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	-1	8	732	784	-3	2	5	508	444	-6	2	0	-1289	-1292	9	2	-5	-417	-505	3	-2	9	-942	-865	7	3	3	630	706
5	-1	8	648	729	-4	2	5	1351	1354	-7	2	0	-447	-482	6	2	-5	-1104	-1102	4	-2	9	-668	-636	5	3	3	450	404
7	-1	8	432	411	-7	2	5	1082	1089	-8	2	0	446	518	5	2	-5	-562	-512	6	-2	9	-589	-506	4	3	3	1324	1429
9	1	-9	-899	-981	9	2	4	-415	-327	7	2	-1	789	805	4	2	-5	400	388	7	-2	9	-375	-529	3	3	3	553	625
8	1	-9	-625	-609	7	2	4	-394	-281	5	2	-1	-714	-784	3	2	-5	-1446	-1353	8	2	-10	-245	-115	1	3	3	1344	1373
6	1	-9	-800	-835	6	2	4	-712	-729	4	2	-1	446	520	2	2	-5	-1614	-1504	7	2	-10	830	881	0	3	3	1217	1362
5	1	-9	-975	-971	3	2	4	-1278	-1342	3	2	-1	453	470	1	2	-5	382	404	6	2	-10	718	711	-2	3	3	1288	1383
4	1	-9	275	89	2	2	4	-801	-804	2	2	-1	-1991	-1946	0	2	-5	-1725	-1663	5	2	-10	-315	-297	-3	3	3	1441	1493
3	1	-9	-519	-625	0	2	4	-1610	-1722	0	2	-1	714	756	1	-2	5	-2195	-2122	4	2	-10	393	451	-4	3	3	-169	-164
2	1	-9	-1142	-1132	-1	2	4	-1441	-1519	1	-2	1	-2140	-2083	3	-2	5	-674	-713	3	2	-10	629	764	-5	3	3	635	755
1	-1	9	-886	-922	-3	2	4	-1192	-1208	2	-2	1	-843	-835	4	-2	5	-1882	-1886	2	2	-10	-231	-316	-6	3	3	1116	1113
4	-1	9	-280	-274	-4	2	4	-1254	-1387	3	-2	1	356	315	5	-2	5	-614	-443	0	2	-10	714	735	4	3	2	-805	-779
6	-1	9	547	340	-7	2	4	-1035	-1041	4	-2	1	-1606	-1614	7	-2	5	-838	-823	1	-2	10	-268	-287	3	3	2	621	678
9	1	-10	316	335	-8	2	4	-248	-82	5	-2	1	-1356	-1346	8	-2	5	-420	-505	3	-2	10	221	286	2	3	2	806	867
7	1	-10	-850	-842	7	2	3	363	308	7	-2	1	-681	-722	9	2	-6	836	834	5	-2	10	-719	-573	1	3	2	-338	-444
4	1	-10	-1252	-1141	6	2	3	750	741	8	-2	1	-1341	-1311	7	2	-6	235	270	0	3	10	-356	-423	0	3	2	373	391
3	1	-10	-485	-331	5	2	3	-452	-341	9	2	-2	690	847	6	2	-6	1622	1640	5	3	9	-431	-273	-1	3	2	1507	1510
1	1	-10	-1162	-1139	3	2	3	967	1039	8	2	-2	757	806	5	2	-6	412	432	4	3	9	-292	-286	-2	3	2	133	95
0	1	-10	-717	-754	1	2	3	-560	-540	6	2	-2	1082	1120	3	2	-6	1827	1779	2	3	9	-660	-445	-3	3	2	184	86
2	-1	10	-535	-689	0	2	3	764	837	5	2	-2	1484	1514	2	2	-6	1076	1034	1	3	9	-519	-576	-4	3	2	1754	1817
3	-1	10	-696	-770	-2	2	3	-1390	-1373	4	2	-2	153	144	1	2	-6	-403	-389	0	3	8	-329	-484	-5	3	2	574	597
6	-1	10	-558	-486	-3	2	3	391	421	3	2	-2	753	744	0	2	-6	746	806	3	3	7	553	593	-7	3	2	1430	1452
5	2	10	-370	-61	-5	2	3	-1826	-1844	2	2	-2	2196	2092	1	-2	6	753	727	1	3	7	468	525	-8	3	2	768	793
1	2	10	520	381	-6	2	3	-423	-444	1	2	-2	519	495	2	-2	6	-410	-367	0	3	7	1090	1212	9	3	1	-610	-654
4	2	9	-439	-515	-8	2	3	-834	-925	0	2	-2	631	617	4	-2	6	874	886	-3	3	7	1400	1255	8	3	1	-271	-167
3	2	8	-266	-301	-9	2	3	-726	-618	1	-2	2	2502	2388	5	-2	6	-506	-522	-4	3	7	791	643	6	3	1	-1101	-1121
2	2	8	-725	-798	8	2	2	481	639	2	-2	2	813	825	9	-2	6	-393	-372	-6	3	7	872	807	5	3	1	-587	-631
-1	2	8	-1079	-1145	5	2	2	1370	1387	3	-2	2	-208	-315	9	2	-7	-236	-199	-9	3	7	373	417	4	3	1	-193	-70
-2	2	8	-237	-383	4	2	2	789	908	4	-2	2	1353	1309	8	2	-7	497	625	7	3	6	-499	-356	3	3	1	-1439	-1512
-4	2	8	-1260	-1144	2	2	2	1897	1987	5	-2	2	786	796	7	2	-7	230	359	6	3	6	-371	-182	2	3	1	-1382	-1439
-5	2	8	-644	-567	1	2	2	2180	2339	6	-2	2	-614	-566	5	2	-7	1003	1056	2	3	6	237	458	0	3	1	-1027	-1094
-7	2	8	-841	-986	0	2	2	290	363	7	-2	2	310	334	4	2	-7	1361	1350	0	3	6	-619	-610	-1	3	1	-1524	-1564
-8	2	8	-914	-932	-1	2	2	696	791	9	-2	2	-510	-382	2	2	-7	970	893	-1	3	6	713	716	-2	3	1	254	-182
6	2	7	536	496	-2	2	2	1586	1581	9	2	-3	-413	-580	1	2	-7	2120	2074	-2	3	6	519	528	-3	3	1	-874	-614
5	2	7	265	373	-3	2	2	181	104	7	2	-3	804	741	0	2	-7	182	215	-3	3	6	-404	-440	-4	3	1	-1658	-1652
2	2	7	642	535	-4	2	2	430	474	4	2	-3	1380	1405	1	-2	7	296	360	-4	3	6	409	464	-5	3	1	289	215
1	2	7	-396	-471	-5	2	2	1627	1715	3	2	-3	373	363	2	-2	7	1539	1532	-5	3	6	805	799	-7	3	1	-940	-992
-1	2	7	651	715	-6	2	2	318	211	2	2	-3	-505	-433	3	-2	7	518	558	-8	3	6	1003	1019	6	3	0	628	620
-2	2	7	-567	-469	-8	2	2	854	894	1	2	-3	1464	1440	5	-2	7	1032	932	6	3	5	-405	-412	4	3	0	-769	-788
-5	2	7	-376	-391	8	2	1	-487	-590	0	2	-3	1724	1616	6	-2	7	674	648	4	3	5	-310	-105	3	3	0	459	554
-6	2	7	-820	-900	5	2	1	-936	-1005	1	-2	3	-410	-408	9	-2	7	242	388	3	3	5	-425	-467	2	3	0	-375	-362
-9	2	7	-773	-897	3	2	1	945	971	2	-2	3	2608	2537	8	2	-8	-1045	-1055	2	3	5	-1221	-1270	1	3	0	-2104	-2148
7	2	6	352	368	2	2	1	-912	-980	3	-2	3	1953	2056	7	2	-8	-430	-407	1	3	5	-291	-331	-2	3	0	-1443	-1404
5	2	6	236	303	1	2	1	-259	-248	4	-2	3	-219	-41	5	2	-8	-1228	-1237	-1	3	5	-1620	-1748	-3	3	0	-1060	-1037
4	2	6	849	710	0	2	1	1452	1573	5	-2	3	627	593	4	2	-8	-898	-905	-2	3	5	-1246	-1317	-5	3	0	-1995	-1979
1	2	6	1145	1193	-1	2	1	-387	-351	6	-2	3	1439	1480	3	2	-8	394	380	-4	3	5	-1102	-1103	-6	3	0	-1429	-1447
0	2	6	466	547	-2	2	1	-443	-475	9	-2	3	947	852	2	2	-8	-823	-809	-5	3	5	-728	-853	-8	3	0	-879	-869
-2	2	6	1791	1786	-3	2	1	1606	1656	8	2	-4	-704	-716	1	2	-8	-963	-876	-7	3	5	-318	-485	-9	3	0	-1086	-1024
-3	2	6	1088	1010	-4	2	1	381	469	7	2	-4	-1283	-1245	2	-2	8	-824	-810	-8	3	5	-610	-729	8	3	-1	881	933
-5	2	6	945	931	-6	2	1	1419	1385	5	2	-4	-566	-594	3	-2	8	273	423	6	3	4	327	255	7	3	-1	676	671
-6	2	6	1087	1154	-7	2	1	1127	1150	4	2	-4	-2155	-2137	4	-2	8	341	354	5	3	4	228	407	5	3	-1	1019	1052
-9	2	6	944	931	7	2	0	-1146	-1104	3	2	-4	-226	-263	5	-2	8	-295	-299	4	3	4	-284	-303	4	3	-1	961	948
8	2	5	-234	-412	6	2	0	-710	-749	1	2	-4	-1571	-1490	6	-2	8	427	228	2	3	4	609	622	2	3	-1	991	962
7	2	5	-270	-371	4	2	0	-1376	-1434	0	2	-4	-1018	-991	8	-2	8	-239	-11	1	3	4	-611	-731	1	3	-1	2664	2590
5	2	5	-416	-460	3	2	0	-2196	-2295	2	-2	4	-1358	-1365	7	2	-9	-617	-662	0	3	4	-720	-740	0	3	-1	-216	-266
4	2	5	-723	-739	2	2	0	-314	-360	3	-2	4	-1180	-1149	6	2	-9	-838	-866	-1	3	4	551	589	1	-3	1	327	393
1	2	5	-694	-826	1	2	0	-1321	-1391	4	-2	4	729	643	3	2	-9	-1530	-1544	-2	3	4	-549	-613	2	-3	1	1946	1909
0	2	5	417	384	0	2	0	-2097	-2318	5	-2	4	-450	-401	2	2	-9	-260	-311	-3	3	4	-1257	-1439	4	-3	1	-384	-244
-1	2	5	465	477	-2	2	0	-455	-409	6	-2	4	-678	-634	0	2	-9	-1377	-1426	-6	3	4	-1143	-1236	5	-3	1	962	915
-2	2	5	-842	-800	-3	2	0	-1539	-1510	9	-2	4	-395	-249	1	-2	9	-638	-604	-9	3	4	-830	-971	7	-3	1	-743	-696

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
8	-3	1	319	445	1	3	-6	1065	1043	-2	4	7	788	716	4	4	1	-479	-585	2	-4	3	-1997	-1912	8	4	-9	-253	-114
8	3	-2	-304	-447	0	3	-6	1708	1666	-3	4	7	318	441	3	4	1	-734	-696	3	-4	3	-1459	-1507	7	4	-9	645	781
6	3	-2	668	717	2	-3	6	634	619	-5	4	7	586	647	2	4	1	322	180	4	-4	3	-161	-49	6	4	-9	695	785
5	3	-2	-198	-313	3	-3	6	1676	1626	-6	4	7	704	718	1	4	1	-495	-552	5	-4	3	-708	-713	5	4	-9	-331	-105
3	3	-2	1596	1587	4	-3	6	304	427	-7	4	7	-186	-76	0	4	1	-1294	-1468	6	-4	3	-1139	-1164	4	4	-9	979	1006
1	3	-2	489	473	5	-3	6	417	418	-9	4	7	659	777	-2	4	1	-702	-765	9	-4	3	-812	-839	3	4	-9	1336	1386
0	3	-2	2506	2451	6	-3	6	1006	1013	4	4	6	-455	-575	-3	4	1	-2078	-2051	8	4	-4	549	695	1	4	-9	730	673
1	-3	2	1734	1659	7	-3	6	274	391	2	4	6	-396	-456	-4	4	1	-807	-785	7	4	-4	1033	1000	0	4	-9	1514	1598
2	-3	2	-264	-294	9	-3	6	339	488	1	4	6	-1107	-1144	-6	4	1	-1683	-1708	5	4	-4	608	621	3	-4	9	989	1057
3	-3	2	1972	1934	8	3	-7	-262	-270	-1	4	6	-246	-291	-7	4	1	-950	-881	4	4	-4	1275	1239	4	-4	9	503	530
4	-3	2	1582	1621	7	3	-7	-1076	-1050	-2	4	6	-971	-1092	-9	4	1	-768	-741	2	4	-4	303	71	6	-4	9	665	634
5	-3	2	204	190	4	3	-7	-1493	-1459	-3	4	6	-486	-471	9	4	0	228	118	1	4	-4	1491	1386	7	4	-10	-555	-591
6	-3	2	852	849	3	3	-7	-737	-673	-5	4	6	-744	-756	7	4	0	716	807	1	-4	4	-892	-882	4	4	-10	-359	-352
7	-3	2	1417	1414	2	3	-7	752	708	-6	4	6	-398	-488	6	4	0	384	445	2	-4	4	1311	1334	3	4	-10	-338	-342
8	-3	2	335	214	1	3	-7	-864	-892	-7	4	6	231	264	4	4	0	1226	1271	4	-4	4	-956	-996	2	4	-10	812	843
7	3	-3	-934	-940	0	3	-7	-723	-675	-8	4	6	-397	-528	3	4	0	920	875	7	-4	4	-772	-834	0	4	-10	-357	-428
6	3	-3	-1028	-1040	1	-3	7	690	716	-9	4	6	-400	-522	2	4	0	-237	-241	6	4	-5	1304	1337	1	-4	10	772	888
4	3	-3	-607	-540	3	-3	7	-608	-547	6	4	5	-308	-206	1	4	0	1123	1158	3	4	-5	1702	1659	2	-4	10	473	620
3	3	-3	-1896	-1799	4	-3	7	764	763	3	4	5	-282	-352	0	4	0	1368	1402	2	4	-5	1023	1035	4	-4	10	411	485
1	3	-3	-276	-276	5	-3	7	453	391	1	4	5	290	356	-1	4	0	-324	-402	0	4	-5	1584	1540	5	-4	10	475	674
0	3	-3	-2605	-2423	8	-3	7	470	582	0	4	5	-796	-805	-2	4	0	261	327	1	-4	5	1750	1718	8	-4	10	305	464
1	-3	3	-588	-529	9	3	-8	-572	-680	-1	4	5	-572	-603	-3	4	0	1495	1457	3	-4	5	887	874	2	5	9	504	418
2	-3	3	781	748	8	3	-8	-232	-295	-3	4	5	-676	-766	-5	4	0	-381	-418	4	-4	5	1488	1528	1	5	9	439	376
3	-3	3	-1188	-1148	6	3	-8	-972	-984	-4	4	5	-924	-1011	-6	4	0	888	825	6	-4	5	480	419	3	5	8	258	166
4	-3	3	-147	-182	5	3	-8	-1075	-1052	-6	4	5	-270	-402	-7	4	0	-316	-210	7	-4	5	981	1007	3	5	7	-455	-468
5	-3	3	819	749	3	3	-8	-1001	-1011	-7	4	5	-970	-978	-8	4	0	-778	-720	9	4	-6	-577	-688	0	5	7	-686	-800
7	-3	3	-395	-390	2	3	-8	-1769	-1757	6	4	4	653	694	9	4	-1	340	299	6	4	-6	-1254	-1243	-1	5	7	-281	-179
8	-3	3	523	639	1	3	-8	-155	-110	3	4	4	1151	1127	7	4	-1	-379	-293	3	4	-6	-1229	-1183	-3	5	7	-698	-727
8	3	-4	-649	-653	0	3	-8	-372	-412	0	4	4	1090	1238	6	4	-1	359	421	1	4	-6	721	715	-6	5	7	-716	-729
6	3	-4	-255	-96	1	-3	8	-1320	-1384	-3	4	4	1160	1156	5	4	-1	629	622	0	4	-6	-777	-842	-9	5	7	-307	-310
5	3	-4	-1365	-1380	2	-3	8	-325	-489	-4	4	4	783	807	3	4	-1	529	614	2	-4	6	1074	1104	3	5	6	-197	-21
2	3	-4	-2194	-2020	4	-3	8	-1091	-1132	-5	4	4	-423	-366	2	4	-1	1698	1783	5	-4	6	1034	998	2	5	6	-455	-512
1	3	-4	-1413	-1339	5	-3	8	-440	-541	-6	4	4	331	395	1	4	-1	218	31	6	-4	6	371	458	-1	5	6	-685	-723
0	3	-4	201	238	7	-3	8	-287	-529	-7	4	4	653	703	0	4	-1	868	839	8	-4	6	596	553	-4	5	6	-595	-614
1	-3	4	-1907	-1794	8	-3	8	-397	-431	-8	4	4	-376	-392	1	-4	1	2823	2653	9	-4	6	613	532	-5	5	6	-553	-609
2	-3	4	-2193	-2187	9	3	-9	852	877	5	4	3	254	420	2	-4	1	1180	1094	8	4	-7	-802	-920	-6	5	6	210	90
4	-3	4	-671	-683	8	3	-9	274	265	2	4	3	539	576	4	-4	1	1646	1631	7	4	-7	-265	-242	-7	5	6	-578	-611
5	-3	4	-1512	-1528	6	3	-9	788	810	1	4	3	491	522	5	-4	1	1243	1243	6	4	-7	183	92	-8	5	6	-831	-895
6	-3	4	-387	-233	5	3	-9	426	440	0	4	3	-367	-390	7	-4	1	935	925	5	4	-7	-1257	-1318	7	5	5	270	12
7	-3	4	-363	-337	3	3	-9	615	583	-1	4	3	581	629	8	-4	1	940	1036	4	4	-7	-1030	-1074	6	5	5	577	390
8	-3	4	-872	-830	2	3	-9	716	797	-2	4	3	1353	1500	9	4	-2	-723	-698	2	4	-7	-1231	-1241	3	5	5	402	303
9	-3	4	-381	-333	1	3	-9	-704	-748	-4	4	3	701	694	6	4	-2	-814	-856	1	4	-7	-1315	-1329	2	5	5	565	765
9	3	-5	423	523	1	-3	9	585	522	-5	4	3	1452	1508	5	4	-2	-945	-907	1	-4	7	-679	-727	0	5	5	224	242
8	3	-5	854	916	2	-3	9	-528	-576	-6	4	3	450	349	3	4	-2	-877	-838	2	-4	7	-1567	-1585	-1	5	5	1000	1069
6	3	-5	578	545	6	-3	9	-620	-648	-8	4	3	1069	1107	2	4	-2	-1618	-1551	4	-4	7	-346	-308	-4	5	5	841	803
5	3	-5	1668	1646	8	3	-10	370	609	8	4	2	-491	-583	1	4	-2	456	453	5	-4	7	-1183	-1253	-5	5	5	353	346
2	3	-5	1717	1652	7	3	-10	707	813	5	4	2	-1038	-1108	0	4	-2	-437	-393	6	-4	7	-389	-340	-6	5	5	-341	-403
1	3	-5	722	735	5	3	-10	558	530	4	4	2	-520	-553	1	-4	2	-1901	-1750	8	-4	7	-660	-561	-8	5	5	422	483
0	3	-5	-696	-676	4	3	-10	1030	1162	2	4	2	-1224	-1316	3	-4	2	649	620	8	4	-8	706	842	-9	5	5	-512	-483
1	-3	5	1227	1171	2	3	-10	381	430	1	4	2	-454	-521	4	-4	2	-921	-931	5	4	-8	901	945	6	5	4	-337	-206
2	-3	5	445	428	1	3	-10	1478	1513	-1	4	2	-1015	-1073	6	-4	2	792	798	3	4	-8	-693	-712	1	5	4	637	779
3	-3	5	-905	-897	0	3	-10	484	537	-2	4	2	-1129	-1173	8	-4	2	-321	-73	2	4	-8	622	638	0	5	4	402	409
5	-3	5	633	602	2	-3	10	1079	1083	-3	4	2	547	493	9	-4	2	780	766	1	4	-8	332	428	-2	5	4	895	950
6	-3	5	-652	-765	3	-3	10	507	622	-4	4	2	-432	-456	9	4	-3	262	291	0	4	-8	-950	-996	-3	5	4	961	1013
9	3	-6	-204	-92	6	-3	10	436	470	-5	4	2	-1291	-1313	7	4	-3	-692	-692	3	-4	8	-963	-962	-4	5	4	-289	-83
7	3	-6	991	960	1	4	10	-509	-404	-6	4	2	432	499	5	4	-3	-523	-426	4	-4	8	-549	-604	-5	5	4	689	743
6	3	-6	369	356	0	4	10	-407	-338	-8	4	2	-594	-526	4	4	-3	-1285	-1270	6	-4	8	-351	-587	-6	5	4	1074	1144
4	3	-6	1966	1932	3	4	8	595	451	-9	4	2	346	196	2	4	-3	-328	-347	7	-4	8	-755	-634	-9	5	4	1021	978
3	3	-6	1438	1349	0	4	8	455	533	8	4	1	237	261	1	4	-3	-2809	-2739	9	-4	8	-266	-196	4	5	3	-741	-758
2	3	-6	-310	-231	1	4	7	233	417	5	4	1	384	355	0	4	-3	-1502	-1486	9	4	-9	308	302	1	5	3	-841	-963

H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC	H	K	L	F0	FC
-1	5	3	264	257	6	5	-2	-739	-643	6	-5	6	-820	-961	0	6	4	-765	-781	6	6	-2	689	646	7	6	-7	204	160
-2	5	3	-1020	-1083	4	5	-2	-684	-703	9	-5	6	-545	-501	-2	6	4	184	184	5	6	-2	351	223	5	6	-7	1305	1305
-3	5	3	-616	-636	3	5	-2	-1721	-1654	7	5	-7	681	763	-3	6	4	-675	-623	4	6	-2	-365	-330	4	6	-7	603	655
-4	5	3	562	599	2	5	-2	-187	-151	4	5	-7	918	934	-5	6	4	401	474	2	6	-2	614	587	3	6	-7	249	31
-6	5	3	-528	-614	1	5	-2	-430	-387	2	5	-7	-653	-631	-6	6	4	-291	-236	1	6	-2	-688	-720	2	6	-7	1229	1284
8	5	2	238	175	0	5	-2	-2309	-2180	1	5	-7	470	409	-8	6	4	415	560	1	-6	2	898	835	1	6	-7	977	999
7	5	2	290	130	1	-5	2	-783	-717	0	5	-7	-268	-231	2	6	3	-748	-760	2	-6	2	-828	-769	1	-6	7	742	841
6	5	2	-617	-456	3	-5	2	-1598	-1545	1	-5	7	-1118	-1139	1	6	3	-422	-386	4	-6	2	270	323	2	-6	7	1268	1283
3	5	2	-744	-781	4	-5	2	-915	-882	4	-5	7	-1241	-1250	-1	6	3	-1085	-1112	5	-6	2	-771	-696	4	-6	7	521	479
2	5	2	-408	-539	6	-5	2	-1055	-1040	5	-5	7	-384	-536	-2	6	3	-995	-1054	6	-6	2	-990	-985	5	-6	7	793	915
0	5	2	-823	-887	7	-5	2	-873	-965	7	-5	7	-635	-695	-4	6	3	-668	-712	8	-6	2	-434	-366	7	6	-8	267	357
-1	5	2	-1099	-1192	7	5	-3	719	727	9	5	-8	700	705	-5	6	3	-1180	-1137	9	-6	2	-851	-881	4	6	-8	541	510
-3	5	2	-999	-1017	6	5	-3	589	639	6	5	-8	1057	1110	-8	6	3	-894	-932	8	6	-3	432	508	3	6	-8	808	847
-4	5	2	-1984	-2027	4	5	-3	796	738	5	5	-8	856	918	5	6	2	760	615	7	6	-3	556	570	2	6	-8	-343	-469
-5	5	2	-381	-415	3	5	-3	989	1036	3	5	-8	1287	1303	2	6	2	619	723	5	6	-3	914	505	1	6	-8	427	356
-7	5	2	-1135	-1170	2	5	-3	-421	-319	2	5	-8	1298	1430	0	6	2	-217	-189	4	6	-3	1229	1271	0	6	-8	1212	1310
-8	5	2	-386	-459	0	5	-3	1235	1184	0	5	-8	877	865	-1	6	2	804	806	2	6	-3	716	618	2	-6	8	196	183
9	5	1	556	400	1	-5	3	-710	-716	1	-5	8	1466	1594	-2	6	2	494	399	1	6	-3	1845	1774	3	-6	8	1281	1300
6	5	1	623	727	2	-5	3	-640	-645	4	-5	8	996	1066	-3	6	2	-680	-638	0	6	-3	718	735	4	-6	8	431	551
5	5	1	212	186	3	-5	3	791	726	5	-5	8	233	261	-4	6	2	490	385	1	-6	3	245	242	6	-6	8	731	814
3	5	1	936	1015	5	-5	3	-891	-965	7	-5	8	423	555	-5	6	2	311	300	2	-6	3	1531	1541	7	-6	8	537	554
2	5	1	581	629	8	-5	3	-982	-966	9	5	-9	-409	-517	-6	6	2	-800	-694	3	-6	3	828	772	7	6	-9	-637	-867
0	5	1	760	792	9	-5	3	-409	-237	6	5	-9	-474	-600	-8	6	2	303	297	5	-6	3	1195	1180	6	6	-9	-499	-563
-1	5	1	652	680	8	5	-4	703	635	4	5	-9	626	731	-9	6	2	-433	-421	6	-6	3	996	1006	4	6	-9	-1047	-1171
-2	5	1	-555	-623	7	5	-4	-240	-92	3	5	-9	-429	-444	9	6	1	-243	-64	8	-6	3	323	355	3	6	-9	-1059	-1114
-4	5	1	853	897	6	5	-4	574	497	2	5	-9	191	175	7	6	1	362	402	9	-6	3	555	668	1	6	-9	-541	-594
-5	5	1	-678	-689	5	5	-4	1446	1447	1	5	-9	1153	1185	4	6	1	898	860	3	6	-4	666	665	0	6	-9	-968	-1036
-6	5	1	-405	-408	4	5	-4	307	258	2	-5	9	931	1048	3	6	1	660	618	2	6	-4	235	99	3	-6	9	-851	-876
-8	5	1	-384	-335	2	5	-4	1621	1556	5	-5	9	732	692	1	6	1	980	1008	1	6	-4	-831	-856	4	6	-10	498	396
-9	5	1	-471	-521	1	5	-4	992	932	6	-5	9	580	702	0	6	1	1112	1270	0	6	-4	958	898	2	6	-10	-1069	-1201
6	5	0	-354	-233	0	5	-4	-153	-77	9	-5	9	485	436	-2	6	1	577	643	1	-6	4	723	694	1	6	-10	-328	-163
5	5	0	754	729	1	-5	4	1947	1968	8	5	-10	-615	-765	-3	6	1	1536	1537	2	-6	4	-424	-370	1	-6	10	-938	-1030
4	5	0	545	696	2	-5	4	1160	1208	7	5	-10	-524	-619	-6	6	1	1222	1240	3	-6	4	856	803	2	-6	10	-568	-616
3	5	0	-276	-191	4	-5	4	1077	1131	5	5	-10	-812	-816	-7	6	1	370	316	4	-6	4	1144	1213	4	-6	10	-846	-784
2	5	0	994	1004	5	-5	4	1142	1146	4	5	-10	-1062	-1219	-9	6	1	765	718	7	-6	4	1092	1099	7	-6	10	-492	-479
1	5	0	1424	1501	7	-5	4	208	333	1	5	-10	-1381	-1530	7	6	0	-406	-510	8	6	-5	292	53	8	-6	10	-705	-579
-1	5	0	658	593	8	-5	4	773	880	2	-5	10	-901	-965	5	6	0	-309	-123	7	6	-5	-300	-364	2	7	8	307	77
-2	5	0	1946	1980	9	5	-5	-574	-548	3	-5	10	-370	-318	4	6	0	-789	-800	6	6	-5	-1127	-1031	0	7	7	411	309
-3	5	0	604	609	8	5	-5	-601	-539	5	-5	10	-552	-546	2	6	0	285	263	3	6	-5	-1381	-1328	-6	7	7	220	361
-4	5	0	299	233	6	5	-5	-522	-534	0	6	10	411	228	1	6	0	-687	-753	2	6	-5	-674	-663	-7	7	7	-242	-120
-5	5	0	1733	1753	5	5	-5	-1007	-982	3	6	8	-383	-337	0	6	0	-381	-512	0	6	-5	-1712	-1732	-8	7	7	-310	-279
-6	5	0	834	804	2	5	-5	-1009	-989	0	6	8	-407	-285	-1	6	0	434	493	1	-6	5	-1132	-1115	2	7	6	427	364
-7	5	0	296	24	0	5	-5	610	538	1	6	7	-342	-443	-3	6	0	-655	-641	3	-6	5	-1066	-1118	-1	7	6	472	606
-8	5	0	817	776	1	-5	5	-685	-636	-2	6	7	-658	-579	-4	6	0	880	887	4	-6	5	-1230	-1209	-4	7	6	558	722
-9	5	0	460	576	2	-5	5	165	177	-5	6	7	-719	-733	-6	6	0	-480	-438	6	-6	5	-381	-414	-7	7	6	643	586
8	5	-1	-418	-626	3	-5	5	1318	1313	-6	6	7	-475	-448	-7	6	0	443	604	7	-6	5	-709	-776	-8	7	6	395	559
6	5	-1	183	12	6	-5	5	1078	1062	-8	6	7	-505	-610	-8	6	0	527	616	8	6	-6	-233	-238	-4	7	5	-442	-390
5	5	-1	-872	-841	7	-5	5	342	397	-9	6	7	-479	-578	6	6	-1	-701	-671	6	6	-6	465	507	4	7	4	-608	-373
4	5	-1	-673	-715	9	-5	5	683	669	0	6	6	-394	-26	5	6	-1	-606	-598	5	6	-6	-576	-583	1	7	4	-748	-767
2	5	-1	-974	-998	8	5	-6	-366	-245	-1	6	6	249	135	3	6	-1	-915	-957	3	6	-6	689	571	0	7	4	-443	-371
1	5	-1	-1044	-1014	7	5	-6	-1119	-1174	-7	6	6	-345	-421	2	6	-1	-1674	-1648	1	6	-6	-816	-781	-2	7	4	-970	-956
0	5	-1	505	500	6	5	-6	-440	-318	3	6	5	357	412	0	6	-1	-678	-617	0	6	-6	421	393	-3	7	4	-759	-798
2	-5	1	-727	-719	4	5	-6	-1451	-1411	0	6	5	821	775	1	-6	1	-1485	-1386	1	-6	6	-731	-768	-6	7	4	-789	-719
3	-5	1	641	606	3	5	-6	-972	-975	-3	6	5	731	831	2	-6	1	-468	-475	2	-6	6	-1559	-1601	-9	7	4	-708	-712
4	-5	1	621	568	1	5	-6	-1461	-1402	-6	6	5	539	670	3	-6	1	-397	-295	4	-6	6	-356	-312	1	7	3	524	560
5	-5	1	-812	-815	0	5	-6	-1221	-1278	-7	6	5	893	948	4	-6	1	-1503	-1467	5	-6	6	-1245	-1252	-1	7	3	-179	-235
6	-5	1	345	314	1	-5	6	-338	-143	-9	6	5	302	299	5	-6	1	-672	-636	6	-6	6	-274	-387	-2	7	3	576	567
7	-5	1	942	854	2	-5	6	-1307	-1307	6	6	4	-394	-338	7	-6	1	-1082	-1126	8	-6	6	-653	-750	-4	7	3	-577	-521
8	-5	1	-194	-158	3	-5	6	-1626	-1699	5	6	4	-351	-56	8	-6	1	-479	-637	9	6	-7	348	177	6	7	2	627	417
7	5	-2	-537	-585	5	-5	6	-272	-258	3	6	4	-665	-530	9	-6	1	290	221	8	6	-7	565	711	3	7	2	748	715

H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC	H	K	L	FB	FC
0	7	2	788	895	1	-7	4	-1590	-1579	4	7	-10	661	723	8	8	-3	-509	-401	1	8	-9	524	576	3	-9	3	-182	-85
-1	7	2	950	1031	2	-7	4	-641	-578	2	7	-10	728	730	5	8	-3	-638	-604	0	8	-9	606	605	4	-9	3	-941	-901
-3	7	2	799	783	4	-7	4	-767	-713	1	7	-10	786	927	4	8	-3	-734	-712	3	-8	9	354	554	5	-9	3	-783	-761
-4	7	2	1064	1059	5	-7	4	-562	-612	0	7	-10	-358	-212	2	8	-3	-615	-698	7	-8	9	-335	-249	7	-9	3	-600	-611
-5	7	2	341	129	7	-7	4	-348	-430	2	-7	10	602	672	1	8	-3	-1138	-1174	6	8	-10	466	461	8	-9	3	-705	-673
-6	7	2	421	387	8	-7	4	-521	-545	5	-7	10	397	431	2	-8	3	-1113	-1191	5	8	-10	600	606	9	-9	3	-231	-35
-7	7	2	783	792	6	7	-5	455	300	-5	8	7	482	612	5	-8	3	-793	-821	2	8	-10	923	1060	6	9	-4	606	442
4	7	1	-305	-111	4	7	-5	-489	-597	-8	8	7	545	371	3	8	-4	-663	-730	0	8	-10	455	467	3	9	-4	585	532
0	7	1	-524	-562	2	7	-5	346	403	-2	8	6	-332	-220	2	8	-4	-287	-32	1	-8	10	917	1094	2	9	-4	932	896
-2	7	1	763	784	1	7	-5	-1028	-1040	0	8	5	-550	-578	1	8	-4	231	108	2	-8	10	379	487	1	-9	4	790	781
-3	7	1	-275	-153	0	7	-5	-671	-798	-1	8	5	-482	-218	0	8	-4	-1230	-1256	4	-8	10	782	1010	4	-9	4	548	689
-5	7	1	893	870	1	-7	5	603	497	-3	8	5	-605	-558	1	-8	4	-624	-688	5	-8	10	689	557	4	9	-5	597	660
-6	7	1	259	192	2	-7	5	-924	-799	-4	8	5	-469	-383	3	-8	4	-720	-746	6	-8	10	361	126	1	9	-5	923	962
-8	7	1	503	688	3	-7	5	-1277	-1314	1	8	4	255	132	4	-8	4	-866	-966	-3	9	6	-256	-139	0	9	-5	552	515
8	7	0	-364	-351	5	-7	5	-288	-424	-2	8	4	-327	-227	6	-8	4	-462	-457	-7	9	6	-491	-382	2	-9	5	854	827
7	7	0	-318	-108	6	-7	5	-922	-1043	-4	8	4	-401	-236	7	-8	4	-832	-892	0	9	5	239	75	3	-9	5	772	801
5	7	0	-732	-689	9	-7	5	-594	-767	-5	8	4	-534	-484	7	8	-5	371	487	-1	9	5	371	185	6	-9	5	869	890
2	7	0	-630	-634	7	7	-6	619	795	-8	8	4	-631	-600	6	8	-5	637	676	-5	9	5	-361	-221	7	-9	5	308	129
1	7	0	-931	-921	5	7	-6	273	375	5	8	3	639	337	4	8	-5	371	475	2	9	4	526	175	4	9	-6	-730	-745
-1	7	0	-635	-635	4	7	-6	1116	1137	2	8	3	641	584	3	8	-5	1014	1047	0	9	4	399	196	2	9	-6	-190	-122
-2	7	0	-1271	-1212	3	7	-6	303	402	-1	8	3	734	681	2	8	-5	203	222	-2	9	4	444	519	1	9	-6	-816	-893
-3	7	0	-305	-201	1	7	-6	1441	1426	-2	8	3	493	453	1	8	-5	232	313	-5	9	4	563	498	2	-9	6	-584	-642
-4	7	0	-479	-471	0	7	-6	731	791	-4	8	3	478	512	0	8	-5	1300	1329	-7	9	4	-307	-145	4	-9	6	437	514
-5	7	0	-1152	-1249	1	-7	6	-227	-87	-5	8	3	587	540	1	-8	5	451	363	-1	9	3	540	217	6	-9	6	-349	-236
-8	7	0	-848	-767	2	-7	6	855	898	-6	8	3	-353	-50	3	-8	5	952	941	-7	9	3	707	615	7	-9	6	328	547
8	7	-1	493	359	4	-7	6	-285	-400	-7	8	3	419	344	4	-8	5	272	472	3	9	2	-607	-428	8	-9	6	251	190
5	7	-1	764	627	5	-7	6	288	317	-8	8	3	618	613	5	-8	5	-446	-347	2	9	2	-307	-156	6	9	-7	-665	-586
3	7	-1	-410	-376	6	-7	6	421	592	5	8	2	-293	-273	7	-8	5	297	357	0	9	2	-636	-688	3	9	-7	-603	-694
2	7	-1	638	580	7	-7	6	-320	-226	0	8	2	373	243	8	8	-6	306	333	-3	9	2	-606	-650	0	9	-7	-744	-766
0	7	-1	-760	-815	6	7	-7	534	526	-3	8	2	660	656	7	8	-6	-320	-153	-5	9	2	361	96	1	-9	7	-768	-960
3	-7	1	-958	-980	4	7	-7	-446	-405	-6	8	2	625	687	5	8	-6	733	652	-7	9	2	-676	-556	3	-9	7	-715	-791
4	-7	1	-321	-408	3	7	-7	847	778	-9	8	2	593	697	3	8	-6	-269	-215	1	9	1	-245	-280	4	-9	7	-973	-1040
6	-7	1	-926	-1014	2	7	-7	635	758	4	8	1	-769	-595	2	8	-6	922	959	0	9	1	207	173	7	-9	7	-692	-799
7	-7	1	-910	-846	1	7	-7	-352	-399	1	8	1	-562	-623	1	8	-6	705	731	-2	9	1	-589	-599	7	9	-8	377	257
7	7	-2	457	504	0	7	-7	426	481	-2	8	1	-734	-709	1	-8	6	755	851	-5	9	1	-912	-827	3	9	-8	605	752
4	7	-2	562	592	1	-7	7	1257	1319	-3	8	1	-868	-850	2	-8	6	1195	1218	-8	9	1	-564	-602	0	9	-8	579	514
3	7	-2	844	906	4	-7	7	1182	1177	-6	8	1	-815	-754	4	-8	6	358	424	-9	9	1	-374	-392	2	-9	8	-543	-612
1	7	-2	619	616	6	-7	7	238	178	4	8	0	519	435	5	-8	6	907	949	5	9	0	587	439	8	-9	8	-316	-333
0	7	-2	1310	1259	7	-7	7	633	815	2	8	0	-279	-294	8	8	-7	-627	-597	2	9	0	718	611	5	9	-9	644	660
1	-7	2	382	234	8	-7	7	361	408	-1	8	0	-609	-623	6	8	-7	-341	-383	1	9	0	357	417	4	9	-9	468	554
2	-7	2	314	263	9	7	-8	-576	-591	-4	8	0	-1146	-1056	5	8	-7	-913	-953	-1	9	0	693	678	2	9	-9	555	592
3	-7	2	1288	1280	6	7	-8	-909	-1066	-7	8	0	-794	-760	2	8	-7	-808	-949	-2	9	0	699	731	1	9	-9	829	877
6	-7	2	823	937	5	7	-8	-439	-487	5	8	-1	253	354	1	8	-7	-479	-365	-4	9	0	430	377	2	-9	9	1020	1134
9	-7	2	247	342	3	7	-8	-1088	-1207	3	8	-1	727	736	0	8	-7	320	233	-5	9	0	643	741	3	-9	9	434	318
5	7	-3	288	309	2	7	-8	-720	-760	2	8	-1	661	647	1	-8	7	-896	-959	-8	9	0	465	460	5	-9	9	822	917
4	7	-3	-439	-491	0	7	-8	-697	-810	0	8	-1	544	632	2	-8	7	-601	-657	5	9	-1	-458	-220	7	-9	9	296	24
2	7	-3	806	847	1	-7	8	-781	-866	1	-8	1	968	916	3	-8	7	478	478	0	9	-1	751	660	8	-9	9	370	441
1	-7	3	1056	1090	3	-7	8	-235	-230	3	-8	1	303	374	4	-8	7	-317	-221	3	-9	1	1084	1095	8	9	-10	-491	-464
2	-7	3	657	590	4	-7	8	-685	-745	4	-8	1	1212	1199	6	-8	7	347	418	6	-9	1	819	837	5	9	-10	-563	-665
4	-7	3	902	891	7	-7	8	-421	-411	7	-8	1	554	596	4	8	-8	-666	-726	4	9	-2	-514	-608	1	9	-10	-413	-322
5	-7	3	1054	1132	9	-7	8	452	335	9	-8	1	-283	-249	3	8	-8	-520	-674	3	9	-2	-509	-538	0	9	-10	565	515
6	-7	3	-250	-33	8	7	-9	-296	-343	1	8	-2	653	714	1	8	-8	-624	-591	1	9	-2	-558	-564	3	-9	10	484	531
7	-7	3	482	599	5	7	-9	-538	-587	0	8	-2	-260	-74	0	8	-8	-1107	-1106	0	9	-2	-717	-748	4	-9	10	442	324
8	-7	3	907	1015	4	7	-9	-695	-801	1	-8	2	-265	-25	2	-8	8	-406	-566	3	-9	2	-823	-814	6	-9	10	548	316
8	7	-4	-562	-448	1	7	-9	-1076	-1173	2	-8	2	977	1048	3	-8	8	-1095	-1199	6	-9	2	-664	-717	7	-9	10	524	560
6	7	-4	-466	-471	2	-7	9	-1016	-1067	3	-8	2	488	466	6	-8	8	-817	-943	8	-9	2	268	328					
5	7	-4	-715	-738	3	-7	9	-356	-535	5	-8	2	935	896	7	8	-9	641	744	3	9	-3	-207	-241					
3	7	-4	-420	-460	5	-7	9	-907	-971	6	-8	2	750	875	6	8	-9	284	247	2	9	-3	-841	-795					
2	7	-4	-1351	-1328	8	7	-10	511	706	8	-8	2	478	489	4	8	-9	727	860	1	-9	3	-1007	-970					
1	7	-4	-273	-348	5	7	-10	812	914	9	-8	2	765	654	3	8	-9	272	384	2	-9	3	-390	-462					

ANNEXE II

FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES POUR

$Rb_4(UO_2)_4O_2Cl_8\ 4\,H_2O$

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
11	0	0	-513	-645	2	11	0	-559	-453	2	5	1	2139	2276	-6	3	1	-733	-771	4	9	2	-527	-550
11	1	0	-477	-342	1	0	0	1227	1216	2	6	1	-2131	-2228	-6	4	1	-493	-450	4	10	2	575	327
10	1	0	384	430	1	1	0	-3261	-3414	2	7	1	-378	-414	-6	5	1	-525	-557	3	0	2	3642	3863
10	2	0	-325	-531	1	2	0	2573	2693	2	8	1	990	1046	-6	6	1	1733	1741	3	1	2	-1607	-1664
10	4	0	853	941	1	3	0	1628	1652	2	10	1	-514	-569	-6	7	1	-281	-305	3	3	2	1614	1682
9	0	0	-987	-895	1	4	0	-3185	-3354	1	1	1	-2624	-2705	-6	8	1	-827	-677	3	4	2	-1412	-1442
9	1	0	600	558	1	5	0	-286	-115	1	5	1	3447	3691	-6	9	1	785	823	3	6	2	-881	-713
9	3	0	-367	-596	1	6	0	616	552	1	6	1	1036	1054	-7	1	1	1229	1212	3	7	2	704	825
9	4	0	933	864	1	7	0	1215	1291	1	7	1	-1681	-1755	-7	2	1	-521	-343	3	8	2	756	901
8	0	0	-2720	-2739	1	9	0	-385	-391	1	9	1	455	380	-7	5	1	-1876	-1886	2	0	2	5050	5431
8	1	0	-973	-946	1	10	0	674	698	1	11	1	-720	-504	-7	7	1	1084	1150	2	1	2	2396	2268
8	2	0	1021	1019	1	11	0	-515	-480	0	1	1	-2478	-2542	-8	1	1	748	721	2	2	2	-2054	-2086
8	5	0	-408	-206	0	2	0	-3036	-3187	0	2	1	557	392	-8	3	1	-944	-884	2	3	2	-2108	-2200
8	6	0	953	963	0	4	0	1043	1046	0	3	1	1254	1222	-8	5	1	-574	-731	2	5	2	590	453
7	1	0	-1439	-1515	0	6	0	-2632	-2729	0	4	1	-205	-235	-8	6	1	-658	-802	2	6	2	-1702	-1800
7	2	0	-1617	-1665	0	8	0	2011	1985	0	5	1	629	580	-8	8	1	624	427	2	8	2	978	1084
7	3	0	589	596	0	10	0	-348	-14	0	6	1	2226	2171	-9	2	1	636	587	1	0	2	-905	-1036
7	4	0	2036	2030	10	1	1	769	648	0	7	1	439	457	-9	3	1	-927	-952	1	1	2	1209	1166
7	5	0	301	93	9	1	1	788	830	0	8	1	-805	-770	-10	1	1	532	262	1	2	2	2309	2400
7	7	0	685	782	9	4	1	638	536	0	9	1	-1562	-1667	-10	2	1	884	842	1	3	2	-966	-1043
6	1	0	864	861	9	5	1	-899	-923	-1	1	1	-1622	-1519	-10	5	1	-633	-689	1	4	2	-3717	-4006
6	2	0	-329	-280	9	6	1	-730	-659	-1	2	1	-1852	-1716	10	0	2	-1199	-1173	1	6	2	736	721
6	3	0	-1317	-1394	8	1	1	926	922	-1	3	1	1580	1588	10	1	2	-953	-937	1	7	2	-613	-628
6	4	0	1060	1044	8	3	1	-768	-845	-1	4	1	968	960	10	3	2	655	605	1	10	2	411	494
6	5	0	1426	1482	8	5	1	448	92	-1	7	1	-290	-349	10	4	2	399	325	0	0	2	1420	1434
6	7	0	467	466	8	6	1	-346	-664	-1	8	1	1330	1361	9	2	2	-1416	-1341	0	1	2	-744	-645
6	8	0	-560	-530	8	7	1	-327	-519	-1	9	1	-1281	-1265	9	3	2	-443	-495	0	2	2	-1026	-988
5	0	0	-1975	-2007	7	1	1	392	368	-1	10	1	-1076	-1043	9	4	2	1594	1559	0	3	2	1527	1506
5	1	0	-373	-382	7	2	1	1222	1214	-2	1	1	-310	-408	9	5	2	455	536	0	4	2	-1935	-1934
5	2	0	1937	1972	7	4	1	-548	-592	-2	2	1	-3160	-3174	8	0	2	-979	-1176	0	5	2	-1586	-1618
5	3	0	-1998	-2005	7	8	1	-797	-806	-2	3	1	532	428	8	2	2	683	652	0	7	2	-693	-715
5	4	0	-821	-775	6	1	1	-593	-595	-2	4	1	-752	-689	8	3	2	-1143	-1139	0	8	2	1341	1231
5	5	0	1130	1124	6	2	1	1607	1625	-2	5	1	1532	1500	8	5	2	714	779	-1	0	2	3620	3565
5	6	0	520	647	6	5	1	-938	-934	-2	6	1	867	843	8	7	2	259	375	-1	1	2	2333	2303
5	7	0	850	861	6	6	1	-1159	-1201	-2	7	1	-1711	-1778	7	0	2	-500	-475	-1	2	2	-2373	-2402
5	8	0	-768	-741	6	7	1	958	992	-2	8	1	690	572	7	1	2	-1358	-1296	-1	3	2	3289	3345
4	0	0	799	856	6	9	1	-378	-456	-2	10	1	-629	-785	7	2	2	510	491	-1	4	2	645	612
4	1	0	-4431	-4588	5	2	1	1772	1801	-3	1	1	-895	-846	7	3	2	-1027	-998	-1	5	2	-893	-853
4	2	0	-453	-444	5	4	1	1376	1470	-3	2	1	-2664	-2747	7	8	2	-259	-197	-1	6	2	-1386	-1332
4	5	0	-866	-897	5	6	1	-1718	-1776	-3	4	1	-2384	-2424	6	0	2	1315	1350	-1	7	2	-859	-936
4	6	0	-368	-433	5	7	1	-900	-881	-3	6	1	2316	2355	6	1	2	-2345	-2380	-1	8	2	1104	1142
4	7	0	1639	1672	5	9	1	341	265	-3	8	1	-528	-641	6	2	2	-1149	-1113	-1	11	2	515	552
4	9	0	-566	-625	4	2	1	2111	2136	-3	9	1	-487	-228	6	4	2	516	502	-2	0	2	-1566	-1425
3	0	0	433	309	4	3	1	433	459	-4	1	1	-363	-248	6	5	2	-527	-559	-2	1	2	5403	5399
3	1	0	408	421	4	4	1	-517	-370	-4	2	1	-2243	-2301	6	6	2	-433	-343	-2	2	2	2944	2883
3	2	0	-1853	-1896	4	5	1	649	694	-4	5	1	-1113	-1114	6	7	2	1184	1166	-2	3	2	-487	-373
3	3	0	-3824	-3976	4	7	1	-932	-872	-4	7	1	1321	1308	5	0	2	312	305	-2	4	2	-1311	-1344
3	5	0	1560	1593	4	8	1	-1323	-1377	-4	8	1	968	1034	5	1	2	1297	1329	-2	5	2	1051	1052
3	8	0	858	783	4	10	1	1126	1197	-4	10	1	-990	-1201	5	3	2	-2916	-3074	-2	7	2	-2269	-2280
3	9	0	305	172	3	1	1	-545	-498	-5	1	1	982	935	5	4	2	-379	-412	-2	8	2	-596	-327
3	10	0	451	198	3	2	1	1591	1562	-5	2	1	-1507	-1623	5	5	2	1985	2113	-2	9	2	756	681
2	0	0	-474	-421	3	3	1	2308	2374	-5	3	1	-840	-982	5	6	2	460	259	-3	0	2	973	937
2	1	0	-356	-169	3	5	1	-260	-157	-5	4	1	948	914	5	8	2	565	587	-3	1	2	-2080	-2105
2	2	0	704	678	3	6	1	-1150	-1151	-5	6	1	328	548	4	1	2	-2320	-2372	-3	2	2	1430	1396
2	3	0	-1604	-1644	3	7	1	722	618	-5	7	1	-651	-487	4	2	2	2064	2144	-3	3	2	4712	4855
2	4	0	-1953	-2061	3	8	1	-471	-392	-5	8	1	806	871	4	3	2	660	707	-3	5	2	-2685	-2734
2	5	0	1137	1148	3	9	1	-1412	-1588	-5	9	1	1146	1202	4	4	2	-2383	-2497	-3	6	2	408	307
2	7	0	820	791	2	1	1	-2347	-2376	-5	10	1	-911	-946	4	6	2	660	707	-3	11	2	642	683
2	8	0	716	803	2	3	1	1901	1962	-6	1	1	2030	2080	4	7	2	1206	1228	-4	0	2	535	444
2	9	0	-431	-245	2	4	1	533	636	-6	2	1	-377	-404	4	8	2	698	693	-4	1	2	973	959
1	0	0	1389	1395	1	1	1	873	924	0	0	2	2150	2163	0	1	3	1362	1386	0	2	4	1089	1089
1	2	0	345	429	1	2	1	578	539	0	1	2	1857	1937	0	2	3	2138	2227	0	3	4	1629	1634
1	3	0	608	430	1	3	1	571	358	0	2	2	1029	966	0	3	3	374	365	0	4	4	1168	1245
1	4	0	2226	2330	1	4	1	2138	2227	0	3	2	1029	966	0	4	3	374	365	0	5	4	1168	1245
1	5	0	1629	1634	1	5	1	2138	2227	0	4	2	1029	966	0	5	3	374	365	0	6	4	1168	1245
1	6	0	1168	1245	1	6	1	2138	2227	0	5	2	1029	966	0	6	3	374	365	0	7	4	1168	1245
1	7	0	1168	1245	1	7	1	2138	2227	0	6	2	1029	966	0	7	3	374	365	0	8	4	1168	1245
1	8	0	1168	1245	1	8	1	2138	2227	0	7	2	1029	966	0	8	3	374	365	0	9	4	1168	1245
1	9	0	1168	1245	1	9	1	2138	2227	0	8	2	1029	966	0	9	3	374	365	0	10	4	1168	1245
1	10	0	1168	1245	1	10	1	2138	2227	0	9	2	1029	966	0	10	3	374	365	0	11	4	1168	1245
1	11	0	1168	1245	1	11	1	2138	2227	0	10	2	1029	966	0	11	3	374	365	1	0	4	1168	1245
1	12	0	1168	1245	1	12	1	2138	2227	0	11	2	1029	966	0	12	3	374	365	1	1	4	1168	1245
1	13	0	1168	1245	1	13	1	2138	2227	0	12	2	1029	966	0	13	3	374	365	1	2	4	1168	1245
1	14	0	1168	1245	1	14	1	2138	2227	0	13	2	1029	966	0	14	3	374	365	1	3	4	1168	1245
1	15	0	1168	1245	1	15	1	2138	2227	0	14	2	1029	966	0	15	3	374	365	1	4	4	1168	1245
1	16	0	1168	1245	1	16	1	2138	2227	0	15	2	1029	966	0	16	3	374	365	1	5	4	1168	1245
1	17	0	1168	1245	1	17	1	2138	2227	0	16	2	1029	966	0	17	3	374	365	1	6	4	1168	1245
1	18	0	1168	1245	1	18	1	2138	2227	0	17	2	1029	966	0	18	3	374	365	1	7	4	1168	1245
1	19	0	1168	1245	1	19	1	2138	2227	0	18	2	1029	966	0	19	3	374	365	1	8	4	1168	1245
1	20	0	1168	1245	1	20	1	2138	2227	0	19	2	1029	966	0	20	3	374	365	1	9	4	1168	1245
1	21	0	1168	1245	1	21	1	2138	2227	0	20	2	1029	966	0	21	3	374	365	1	10	4	1168	1245
1	22	0	1168	1245	1	22	1	2138	2227	0	21	2	1029	966	0	22	3	374	365	1	11	4	1168	1245
1	23	0	1168	1245	1	23	1	2138	2227	0	22	2	1029	966	0	23	3	374	365	1	12	4	1168	1245
1	24	0	1168	1245	1	24	1	2138	2227	0	23	2	1029	966	0	24	3	374	365	1	13	4	1168	1245
1	25	0	1168	1245	1	25	1	2138	2227	0	24	2	1029	966	0	25	3	374	365	1	14	4	1168	1245
1	26	0	1168	1245	1	26	1	2138	2227	0	25	2	1029	966	0	26	3	374	365	1	15	4	1168	1245
1	27	0	1168	1245	1	27	1	2138	2227	0	26	2	1029	966	0	27	3	374	365	1	16	4	1168	1245
1	28	0	1168	1245	1	28	1	2138	2227	0	27	2	1029	966	0	28	3	374	365	1	17	4	1168	1245
1	29	0	1168	1245	1	29	1	2138	2227	0	28	2	1029	966	0	29	3	374	365	1	18	4	1168	1245
1	30	0	1168	1245	1	30	1	2138	2227	0	29	2	1029	966	0	30	3	374	365	1	19	4	1168	1245
1	31	0	1168	1245	1	31	1	2138	2227	0	30	2	1029	966	0	31	3	374	365	1	20	4	1168	1245
1	32	0	1168	1245	1	32	1	2138	2227	0	31	2	1029	966	0	32	3	374	365	1	21	4	1168	1245
1	33	0	1168	1245	1	33	1	2138	2227	0	32	2	1029	966	0	33	3	374	365	1	22	4	1168	1245
1	34	0	1168	1245	1	34	1	2138	2227	0	33	2	1029	966	0	34	3	374	365	1	23	4	1168	1245
1	35	0	1168	1245	1	35	1	2138	2227	0	34	2	1029	966	0	35	3	374	365	1	24	4	1168	1245
1	36	0	1168	1245	1	36	1	2138	2227	0	35	2	1029	966	0	36	3	374	365	1	25	4	1168	1245
1	37	0	1168	1245	1	37	1	2138	2227	0	36	2	1029	966	0	37	3	374	365	1	26	4	1168	1245
1	38	0	1168	1245	1	38	1	2138	2227	0	37	2	1029	966	0	38	3	374	365	1	27	4	1168	1245
1	39	0	1168	1245	1	39	1	2138	2227	0	38	2	1029	966	0	39	3	374	365	1	28	4	1168	1245
1	40	0	1168	1245	1	40	1	2138	2227	0	39	2	1029	966	0	40	3	374	365	1	29	4	1168	1245
1	41	0	1168	1245	1	41	1	2138	2227	0	40	2	1029	966	0	41	3	374	365	1	30	4	1168	1245
1	42	0	1168	1245	1	42	1	2138	2227	0	41	2	1029	966	0	42	3	374	365	1	31	4	1168	1245
1	43	0	1168	1245	1	43	1	2138	2227	0	42	2	1029	966	0	43	3	374	365	1	32	4	1168	1245
1	44	0	1168	1245	1	44	1	2138	2227	0	43	2	1029	966	0	44	3	374	365	1	33	4	1168	1245
1	45	0	1168	1245	1	45	1	2138	2227	0	44	2	1029	966	0	45	3	374	365	1	34	4	1168	1245
1	46	0	1168	1245	1	46	1	2138	2227	0	45	2	1029	966	0	46	3	374	365	1	35	4	1168	1245
1	47	0	1168	1245	1	47	1	2138	2227	0	46	2	1029	966	0	47	3	374	365	1	36	4	1168	1245
1	48	0	1168	1245	1	48	1	2138	2227	0	47	2	1029	966	0	48	3	374	365	1	37	4	1168	1245
1	49	0	1168	1245	1	49	1	2138	2227	0	48	2	1029	966	0	49	3	374	365	1	38	4	1168	1245
1	50	0	1168	1245	1	50	1	2138	2227	0	49	2	1029	966	0	50	3	374	365	1	39	4	1168	1245
1	51	0	1168	1245	1	51	1	2138	2227	0	50	2	1029	966	0	51	3	374	365	1	40	4	1168	1245
1	52	0	1168	1245	1	52	1	2138	2227	0	51	2	1029	966	0	52	3	374	365	1	41	4	1168	1245
1	53	0	1168	1245	1	53	1	2138	2227	0	52	2	1029	966	0	53	3	374	365	1	42	4	1168	1245
1	54	0	1168	1245	1	54	1	2138	2227	0	53	2	1029	966	0	54	3	374	365	1	43	4	1168	1245
1	55	0	1168	1245	1	55	1	2138	2227	0	54	2	1029	966	0	55	3	374	365	1	44	4	1168	1245
1	56	0	1168	1245	1	56	1	2138	2227	0	55	2	1029	966	0	56	3	374	365	1	45	4	1168	1245
1	57	0	1168	1245	1	57	1	2138	2227	0	56	2	1029	966	0	57	3	374	365	1	46	4	1168	1245
1	58	0	1168	1245	1	58	1	2138	2227	0	57	2	1029	966	0	58	3	374	365	1	47	4	1168	1245
1	59	0	1168	1245	1	59	1	2138	2227	0	58	2	1029	966	0	59	3	374	365	1	48	4	1168	1245
1	60	0	1168	1245	1	60	1	2138	2227	0	59	2	1029	966	0	60	3	374	365	1	49	4	1168	1245
1	61	0	1168	1245	1	61	1	2138	2227	0	60	2	1029	966	0	61	3	374	365	1	50	4	1168	1245
1	62	0	1168	1245	1	62	1	2138	2227	0	61	2	1029	966	0	62	3	374	365	1	51	4	1168	1245
1	63	0	1168	1245	1	63	1	2138	2227	0	62	2	1029	966	0	63	3	374	365	1	52	4	1168	1245
1	64	0	1168	1245	1	64	1	2138	2227	0	63	2	1029	966	0	64	3	374	365	1	53	4	1168	1245
1	65	0	1168	1245	1	65	1	2138	2227	0	64	2	1029	966	0	65	3	374	365	1	54	4	1168	1245
1	66	0	1168	1245	1	66	1	2138	2227	0	65	2	1029	966	0	66	3	374	365	1	55	4	1168	1245
1	67	0	1168	1245	1	67	1	2138	2227	0	66	2	1029	966	0	67	3	374	365	1	56	4	1168	1245
1	68	0	1168	1245	1	68	1	2138	2227	0	67	2	1029	966	0	68	3	374	365	1	57	4	1168	1245
1	69	0	1168	1245	1	69	1	2138	2227	0	68	2	1029	966	0	69	3	374	365	1	58	4	1168	1245
1	70	0	1168	1245	1	70	1	2138	2227	0	69	2	1029	966	0	70	3	374	365	1	59	4	1168	1245
1	71	0	1168	1245	1	71	1	2138	2227	0	70	2	1029	966	0	71	3	374	365	1	60	4	1168	1245
1	72	0	1168	1245	1	72	1	2138	2227	0	71	2	1029	966	0	72	3	374	365	1	61	4	1168	1245
1	73	0	1168	1245	1	73	1	2138	2227	0	72	2	1029	966	0	73	3	374	365	1	62	4	1168	1245
1	74	0	1168	1245	1	74	1	2138	2227	0	73	2	1029	966	0	74	3	374	365	1	63	4	1168	1245
1	75	0	1168	1245	1	75	1	2138	2227	0	74	2	1029	966	0	75	3	374	365	1	64	4	1168	1245
1	76	0	1168	1245	1	76	1	2138	2227	0	75	2	1029	966	0	76	3	374	365	1	65	4	1168	1245
1	77	0	1168	1245	1	77	1	2138	2227	0	76	2	1029	966	0	77	3	374	365	1	66	4	1168	1245
1	78	0	1168	1245	1	78	1	2138	2227	0	77	2	1029	966	0	78	3	374	365	1	67	4	1168	1245
1	79	0	1168	1245	1	79	1	2138	2227	0	78	2	1029	966	0	79	3	374	365	1	68	4	1168	1245
1	80	0	1168	1245	1	80	1	2138	2227	0	79	2	1029	966	0	80	3	374	365	1	69	4	1168	1245
1	81	0	1168	1245	1	81	1	2138	2227	0	80	2	1029	966	0	81	3	374	365	1	70	4	1168	1245
1	82	0	1168	1245	1	82	1	2138	2227	0	81	2	1029	966	0	82	3	374	365	1	71	4	1168	1245
1	83	0	1168	1245	1	83	1	2138	2227	0	82	2	1029	966	0	83	3	374	365	1	72	4	1168	1245
1	84	0	1168	1245	1	84	1	2138	2227	0	83	2	1029	966	0	84	3	374	365	1	73	4	1168	1245
1	85	0	1168	1245	1	85	1	2138	2227	0	84	2	1029	966	0	85	3	374	365	1	74	4	1168	1245
1	86	0	1168	1245	1	86	1	2138	2227	0	85	2	1029	966	0	86	3	374	365	1	75	4	1168	1245
1	87	0	1168	1245	1	87	1	2138	2227	0	86	2	1029	966	0	87	3	374	365	1	76	4	1168	1245
1

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
7	7	3	-754	-745	-2	1	3	-366	-233	10	3	4	-725	-568	1	0	4	1272	1265	-6	2	4	1081	1145	3	5	5	1827	1869
6	1	3	-395	-225	-2	2	3	-3304	-3310	9	1	4	-1253	-1134	1	1	4	3270	3408	-6	3	4	-1586	-1682	3	6	5	714	605
6	2	3	1685	1665	-2	3	3	-260	-205	9	4	4	473	330	1	2	4	1372	1411	-6	4	4	847	707	3	7	5	-1180	-1188
6	3	3	960	883	-2	4	3	1429	1490	8	0	4	881	934	1	3	4	1069	1051	-6	5	4	616	565	3	8	5	515	527
6	8	3	-981	-918	-2	5	3	-539	-313	8	1	4	-461	-471	1	4	4	-488	-479	-6	6	4	707	726	3	9	5	509	242
6	9	3	-522	-662	-2	7	3	498	520	8	2	4	-920	-927	1	5	4	548	626	-6	8	4	-931	-950	2	1	5	-797	-912
5	1	3	-1332	-1335	-2	8	3	1660	1772	8	3	4	-1175	-1175	1	7	4	-1252	-1336	-7	0	4	-2192	-2268	2	2	5	-1781	-1823
5	2	3	-244	-52	-2	10	3	-1631	-1719	8	5	4	497	543	1	10	4	326	327	-7	1	4	-1271	-1304	2	4	5	-1785	-1855
5	3	3	1391	1458	-3	1	3	1924	1869	8	6	4	-381	-402	0	0	4	-1963	-1833	-7	2	4	979	956	2	6	5	2053	2120
5	6	3	-1359	-1441	-3	2	3	-1478	-1491	8	7	4	510	531	0	1	4	2995	3146	-7	3	4	-1099	-1044	2	8	5	-434	-497
5	8	3	477	563	-3	3	3	-2481	-2485	7	0	4	-817	-772	0	2	4	3003	3134	-7	6	4	1028	906	2	9	5	-403	-367
5	9	3	-1164	-1117	-3	6	3	1730	1801	7	1	4	567	486	0	3	4	1054	1108	-7	8	4	-730	-630	2	10	5	302	248
4	1	3	-1994	-2056	-3	7	3	-898	-989	7	2	4	884	860	0	4	4	-1915	-1926	-8	1	4	-2049	-2195	1	1	5	-2387	-2416
4	4	3	784	840	-3	9	3	1321	1390	7	3	4	-1438	-1478	0	6	4	761	749	-8	2	4	-1270	-1302	1	2	5	-2664	-2830
4	5	3	1804	1853	-3	11	3	-775	-863	7	4	4	-1550	-1548	0	7	4	-1604	-1592	-8	4	4	1081	1082	1	3	5	678	639
4	6	3	-968	-947	-4	1	3	2032	1976	7	5	4	1314	1289	0	9	4	557	631	-8	5	4	-602	-370	1	4	5	314	195
4	7	3	-995	-1031	-4	3	3	-1169	-1212	7	6	4	716	571	-1	1	4	-2277	-2129	-8	6	4	-340	-383	1	5	5	-1419	-1477
4	9	3	487	98	-4	4	3	-1165	-1203	6	0	4	1082	1081	-1	2	4	-658	-604	-8	7	4	1210	1245	1	6	5	1098	1182
3	1	3	-1621	-1712	-4	5	3	-2016	-2061	6	1	4	-1942	-1995	-1	3	4	4131	4045	-9	1	4	753	724	1	7	5	1339	1444
3	2	3	1089	1135	-4	6	3	1517	1584	6	3	4	1286	1285	-1	4	4	903	885	-9	3	4	-1769	-1825	1	9	5	-841	-893
3	4	3	-797	-739	-4	8	3	-610	-548	6	4	4	-1174	-1176	-1	5	4	-3665	-3652	-9	5	4	1497	1597	1	10	5	-913	-924
3	5	3	1765	1847	-4	9	3	308	311	6	5	4	-539	-465	-1	6	4	-818	-775	-10	1	4	-760	-662	1	11	5	833	703
3	6	3	1132	1252	-4	10	3	559	465	6	6	4	-477	-333	-1	8	4	-550	-566	-10	2	4	496	642	0	1	5	449	465
3	7	3	-872	-950	-5	1	3	1033	1076	6	7	4	1041	1065	-2	0	4	-1054	-994	-10	3	4	-338	-462	0	2	5	-2075	-2210
3	8	3	-1032	-971	-5	2	3	-992	-953	6	8	4	503	600	-2	1	4	2882	2779	-10	4	4	-816	-920	0	3	5	-1720	-1805
3	10	3	526	685	-5	5	3	-2056	-2116	5	0	4	2858	2934	-2	2	4	-3675	-3698	-11	0	4	497	731	0	4	5	1682	1788
2	1	3	-1975	-2065	-5	6	3	-512	-568	5	1	4	-654	-667	-2	3	4	-588	-594	-11	1	4	-776	-775	0	6	5	465	476
2	3	3	2194	2250	-5	7	3	889	996	5	2	4	-487	-441	-2	4	4	2621	2682	10	1	5	431	128	0	7	5	-524	-520
2	6	3	680	619	-5	8	3	634	584	5	4	4	-559	-616	-2	6	4	-450	-477	10	2	5	593	665	0	8	5	1539	1470
2	9	3	-1835	-1930	-5	10	3	-554	-460	5	6	4	-964	-993	-2	7	4	-1412	-1489	9	2	5	1084	1051	0	9	5	962	932
2	10	3	-377	-471	-6	1	3	1136	1208	5	7	4	438	187	-2	8	4	-475	-392	8	1	5	-460	-488	0	10	5	-1555	-1568
2	11	3	915	916	-6	2	3	-433	-453	5	8	4	636	515	-2	9	4	412	530	8	2	5	815	792	-1	1	5	2529	2313
1	1	3	-561	-463	-6	3	3	-1492	-1543	4	0	4	2910	3065	-2	10	4	-397	-128	8	3	5	678	795	-1	2	5	-244	-158
1	2	3	-2887	-3020	-6	6	3	-476	-612	4	1	4	1473	1543	-3	0	4	-2918	-2935	7	1	5	-1020	-1024	-1	3	5	-1347	-1312
1	3	3	1201	1219	-6	8	3	258	130	4	2	4	-719	-694	-3	1	4	2374	2359	7	4	5	491	526	-1	4	5	-1210	-1147
1	4	3	572	518	-6	9	3	1367	1414	4	3	4	-2043	-2116	-3	2	4	-342	-171	7	5	5	636	548	-1	5	5	-249	-191
1	5	3	1359	1437	-7	1	3	755	809	4	4	4	-1028	-1045	-3	4	4	880	842	7	6	5	-1425	-1366	-1	6	5	2216	2166
1	6	3	292	114	-7	2	3	1356	1417	4	5	4	641	652	-3	5	4	777	716	7	7	5	-543	-112	-1	7	5	-560	-648
1	7	3	-1181	-1306	-7	3	3	-650	-732	4	6	4	-1049	-961	-3	6	4	784	862	6	1	5	-1136	-1227	-1	8	5	-819	-709
1	8	3	944	964	-7	5	3	-747	-788	4	7	4	-771	-704	-3	7	4	-974	-1072	6	2	5	527	515	-1	9	5	1007	994
1	9	3	-411	-491	-7	7	3	703	773	4	8	4	1081	1059	-3	8	4	-832	-762	6	5	5	1728	1730	-1	11	5	-534	-538
1	10	3	-1259	-1209	-7	8	3	-818	-950	3	0	4	-1103	-1100	-3	10	4	-354	-382	6	7	5	-863	-980	-2	1	5	2257	2171
0	1	3	-208	-101	-7	9	3	540	612	3	1	4	-581	-618	-4	0	4	-3539	-3484	5	1	5	-1478	-1571	-2	2	5	-1921	-1873
0	2	3	-2772	-2871	-8	1	3	598	568	3	2	4	2507	2637	-4	1	4	-1327	-1353	5	2	5	503	518	-2	4	5	-1033	-1059
0	3	3	334	215	-8	2	3	1054	1118	3	3	4	1260	1314	-4	2	4	1166	1148	5	3	5	1264	1298	-2	5	5	-2006	-2047
0	4	3	-1676	-1696	-8	4	3	555	578	3	4	4	-3699	-3890	-4	3	4	3022	3083	5	4	5	-519	-438	-2	6	5	1016	981
0	5	3	1612	1577	-8	5	3	-1021	-1188	3	5	4	-1640	-1631	-4	4	4	723	692	5	5	5	1155	1055	-2	7	5	1033	1139
0	6	3	2037	2018	-8	6	3	-890	-850	3	6	4	1234	1333	-4	5	4	-1222	-1190	5	6	5	1122	1081	-2	10	5	-369	-120
0	7	3	-862	-809	-8	7	3	706	858	3	7	4	-400	-141	-4	6	4	1189	1228	5	8	5	-752	-602	-3	1	5	2092	2106
0	8	3	-561	-375	-9	1	3	571	599	3	8	4	545	353	-4	7	4	491	439	5	9	5	-858	-859	-3	2	5	-2281	-2273
-1	1	3	-1244	-1194	-9	4	3	861	899	2	0	4	3324	3475	-4	8	4	-1104	-1085	4	2	5	-1183	-1212	-3	3	5	-1352	-1342
-1	2	3	-2390	-2263	-9	5	3	411	100	2	1	4	1027	1078	-4	9	4	-467	-342	4	3	5	1766	1835	-3	5	5	-1216	-1224
-1	3	3	1770	1733	-9	6	3	-906	-1132	2	2	4	-2639	-2712	-5	0	4	1040	953	4	4	5	786	843	-3	6	5	-1018	-1004
-1	4	3	-1537	-1572	-10	2	3	953	896	2	3	4	2267	2378	-5	1	4	641	560	4	5	5	499	394	-3	7	5	672	791
-1	5	3	-549	-577	-10	4	3	-317	-375	2	4	4	1000	934	-5	2	4	-1444	-1547	4	8	5	802	850	-3	8	5	815	830
-1	6	3	2087	2178	-11	1	3	-495	-452	2	5	4	-804	-851	-5	4	4	3499	3606	4	9	5	-1097	-1166	-3	9	5	905	924
-1	7	3	1521	1604	-11	2	3	755	717	2	6	4	-859	-874	-5	5	4	386	339	4	10	5	-758	-860	-3	10	5	-755	-840
-1	9	3	-721	-785	10	0	4	-782	-709	2	7	4	-639	-616	-5	6	4	-956	-939	3	1	5	349	306	-3	11	5	-332	-163
-1	10	3	-527	-145	10	1	4	-395	-290	2	8	4	1536	1624	-5	8	4	-542	-546	3	2	5	-1986	-2061	-4	1	5	1371	1359
-1	11	3	611	631	10	2	4	883	794	2	10	4	645	142	-6	0	4	-2314	-2366	3	4	5	-474	-504	-4	2	5	877	851

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
-4	3	5	-2219	-2248	5	1	6	-885	-873	-2	4	6	2275	2337	-11	2	6	833	840	0	10	7	-771	-595	-8	7	7	-894	-940
-4	4	5	-621	-584	5	2	6	456	341	-2	7	6	541	517	-11	4	6	-1274	-1448	0	11	7	351	293	-9	1	7	-738	-743
-4	9	5	1938	1935	5	3	6	1817	1786	-2	8	6	-1483	-1537	9	1	7	-380	-475	-1	1	7	1670	1605	-9	2	7	717	706
-4	10	5	547	552	5	4	6	-1219	-1214	-2	9	6	-551	-63	8	1	7	-736	-658	-1	3	7	-2654	-2573	-9	3	7	894	870
-5	1	5	952	856	5	5	6	-1366	-1338	-2	10	6	-444	-119	8	4	7	-399	-137	-1	5	7	-548	-546	-9	6	7	294	394
-5	2	5	2131	2146	5	8	6	736	706	-2	11	6	-261	-38	8	5	7	1046	969	-1	6	7	-907	-879	-10	1	7	-650	-666
-5	3	5	-232	-70	4	0	6	2503	2598	-3	0	6	1381	1318	7	1	7	-900	-798	-1	8	7	543	584	-10	3	7	837	828
-5	5	5	-1938	-1982	4	1	6	1815	1842	-3	1	6	1271	1296	7	3	7	891	893	-1	9	7	1665	1663	-11	4	7	-477	-103
-5	7	5	1073	1211	4	2	6	-2102	-2100	-3	2	6	-2066	-2045	7	5	7	241	259	-1	11	7	-725	-618	9	3	8	-809	-731
-5	8	5	-601	-781	4	3	6	781	777	-3	3	6	-2691	-2769	6	1	7	-407	-565	-2	2	7	1910	1884	8	4	8	-1005	-978
-5	10	5	817	787	4	4	6	403	349	-3	4	6	3513	3650	6	2	7	-889	-884	-2	3	7	-1862	-1786	7	0	8	795	857
-6	1	5	887	852	4	5	6	488	423	-3	5	6	1426	1524	6	3	7	394	463	-2	4	7	-762	-729	7	1	8	-558	-529
-6	2	5	959	1046	4	6	6	-1069	-1049	-3	6	6	-946	-1061	6	5	7	730	659	-2	5	7	-859	-918	7	3	8	1158	1071
-6	3	5	-351	-314	4	8	6	1088	967	-3	8	6	-606	-538	6	7	7	-393	-510	-2	6	7	1033	982	7	4	8	-886	-757
-6	4	5	1406	1437	3	1	6	2455	2583	-3	10	6	-655	-695	5	1	7	-812	-788	-2	8	7	-1441	-1444	7	5	8	-743	-634
-6	5	5	-1149	-1204	3	2	6	870	857	-4	0	6	-4511	-4562	5	2	7	-955	-1004	-2	9	7	1125	1152	6	0	8	1975	1990
-6	6	5	-1424	-1457	3	3	6	1050	1059	-4	2	6	2566	2609	5	4	7	-1082	-996	-2	10	7	830	1015	6	1	8	2321	2351
-6	7	5	547	560	3	4	6	-1662	-1745	-4	3	6	-1686	-1746	5	5	7	1360	1300	-2	11	7	-331	-410	6	2	8	-994	-968
-6	8	5	553	514	3	7	6	-1085	-1108	-4	4	6	-951	-891	5	6	7	1119	1160	-3	1	7	195	314	6	6	8	-745	-673
-7	1	5	959	1002	3	10	6	464	58	-4	6	6	1154	1163	5	7	7	-1047	-1151	-3	2	7	1532	1565	6	7	8	-1119	-1121
-7	2	5	1130	1110	2	0	6	-2114	-2196	-4	7	6	450	537	4	1	7	-1076	-1121	-3	4	7	964	953	6	8	8	544	613
-7	3	5	-938	-1039	2	1	6	667	657	-4	8	6	-1315	-1381	4	2	7	-1870	-1933	-3	5	7	-2792	-2860	5	0	8	-1015	-1003
-7	4	5	400	371	2	2	6	2613	2711	-5	0	6	-2400	-2418	4	3	7	746	728	-3	6	7	-565	-513	5	1	8	1134	1075
-7	6	5	-1302	-1376	2	3	6	2271	2356	-5	1	6	-2945	-2965	4	4	7	-1104	-1176	-3	7	7	1585	1743	5	2	8	2109	2154
-7	7	5	-951	-917	2	4	6	-1505	-1527	-5	2	6	-1024	-1011	4	6	7	1510	1523	-3	9	7	-473	-472	5	3	8	1116	1129
-7	9	5	350	626	2	5	6	-1351	-1440	-5	3	6	280	77	4	7	7	695	737	-3	10	7	396	216	5	4	8	-1618	-1591
-8	1	5	-558	-405	2	6	6	643	511	-5	4	6	828	901	4	9	7	-970	-821	-4	1	7	1840	1816	5	5	8	-641	-665
-8	2	5	1404	1460	2	7	6	-1065	-1023	-5	5	6	-729	-701	3	1	7	-493	-466	-4	2	7	1488	1460	5	6	8	421	529
-8	4	5	-520	-730	2	8	6	-876	-765	-5	7	6	1120	1118	3	2	7	-2060	-2221	-4	3	7	-767	-784	5	7	8	-800	-608
-8	8	5	-975	-921	2	9	6	327	399	-5	8	6	-508	-366	3	4	7	819	874	-4	4	7	1321	1324	4	0	8	742	661
-9	1	5	-758	-705	1	0	6	1608	1708	-6	0	6	1007	1009	3	5	7	-599	-425	-4	6	7	-2067	-2150	4	3	8	1900	1879
-9	2	5	447	706	1	1	6	-1936	-2049	-6	1	6	-1420	-1402	3	7	7	794	856	-4	8	7	738	718	4	5	8	-1340	-1344
-9	3	5	712	599	1	2	6	-2481	-2650	-6	2	6	-2224	-2259	3	8	7	1045	1090	-4	9	7	631	604	4	7	8	-750	-745
-9	6	5	-976	-997	1	3	6	2289	2505	-6	3	6	-559	-576	3	9	7	-397	-256	-5	1	7	1217	1213	3	0	8	954	1033
-9	7	5	634	453	1	4	6	2724	2885	-6	4	6	1514	1619	3	10	7	-1276	-1333	-5	2	7	1549	1504	3	1	8	781	863
-10	1	5	-562	-438	1	5	6	-2649	-2805	-6	5	6	794	844	2	1	7	1346	1360	-5	3	7	-511	-472	3	2	8	-1809	-1860
-10	2	5	638	642	1	6	6	-1072	-1080	-6	6	6	-582	-601	2	2	7	-1763	-1812	-5	4	7	-682	-755	3	3	8	1228	1235
-10	3	5	459	102	1	8	6	366	288	-6	7	6	964	1049	2	3	7	-942	-947	-5	5	7	779	749	3	4	8	1914	1971
-10	5	5	809	908	1	11	6	677	657	-6	8	6	441	224	2	4	7	308	305	-5	6	7	-1050	-1078	3	5	8	-842	-886
-11	2	5	653	618	0	0	6	-2367	-2484	-6	9	6	-554	-502	2	5	7	743	640	-5	7	7	-793	-810	3	7	8	-977	-899
10	0	6	438	66	0	1	6	4465	4814	-7	1	6	738	627	2	6	7	902	983	-5	8	7	-632	-722	3	9	8	576	353
9	0	6	-486	-535	0	3	6	-1590	-1677	-7	2	6	935	1022	2	7	7	-983	-1005	-5	9	7	841	890	2	0	8	-3643	-3772
9	2	6	752	695	0	4	6	870	815	-7	3	6	-1892	-1997	2	8	7	600	727	-5	10	7	1026	999	2	1	8	2920	3105
9	3	6	-515	-557	0	5	6	871	908	-7	4	6	-637	-759	2	9	7	1165	1217	-6	1	7	-513	-361	2	2	8	779	821
9	4	6	-1095	-1041	0	6	6	1127	1202	-7	5	6	1574	1663	2	10	7	-865	-806	-6	2	7	1368	1400	2	4	8	631	600
8	0	6	1229	1304	0	7	6	-2054	-2070	-7	6	6	603	469	1	1	7	2254	2369	-6	3	7	652	667	2	6	8	1210	1201
8	1	6	-1627	-1530	0	8	6	-655	-704	-7	9	6	-269	-86	1	2	7	-933	-1026	-6	4	7	-463	-462	2	7	8	-1172	-1227
8	3	6	652	631	0	9	6	571	601	-8	0	6	783	692	1	3	7	-340	-147	-6	7	7	873	851	2	8	8	-623	-861
7	0	6	2431	2464	-1	0	6	-4155	-3844	-8	1	6	-1660	-1729	1	4	7	-924	-998	-6	8	7	-834	-973	1	0	8	-3366	-3599
7	1	6	486	560	-1	1	6	868	840	-8	2	6	1004	979	1	5	7	-1362	-1435	-6	9	7	-546	-597	1	1	8	-1162	-1205
7	3	6	-974	-1021	-1	3	6	2001	1944	-8	7	6	918	900	1	6	7	2320	2484	-7	1	7	-756	-834	1	3	8	2666	2872
7	4	6	-610	-507	-1	4	6	1425	1392	-9	0	6	1364	1382	1	7	7	282	314	-7	2	7	864	912	1	4	8	1396	1494
7	5	6	720	673	-1	5	6	-1045	-930	-9	1	6	-1012	-990	1	8	7	-659	-694	-7	4	7	848	878	1	5	8	-760	-828
7	6	6	-596	-576	-1	6	6	1155	1194	-9	3	6	-364	-601	1	9	7	306	392	-7	5	7	377	467	1	6	8	436	506
6	0	6	1024	1019	-1	9	6	244	136	-9	5	6	-398	-59	0	2	7	-1899	-1962	-7	6	7	-1642	-1671	1	8	8	-645	-949
6	1	6	738	737	-1	11	6	316	336	-10	0	6	893	916	0	3	7	-684	-658	-7	8	7	602	534	0	2	8	-1730	-1776
6	2	6	924	884	-2	0	6	-2224	-2128	-10	1	6	599	706	0	5	7	-2056	-2249	-8	1	7	-666	-656	0	3	8	419	548
6	3	6	-675	-576	-2	1	6	-922	-858	-10	3	6	-1238	-1323	0	6	7	-271	-80	-8	2	7	1421	1554	0	4	8	2087	2264
6	4	6	-1423	-1443	-2	2	6	786	707	-10	4	6	-553	-598	0	7	7	1445	1396	-8	4	7	377	374	0	6	8	-621	-542
6	8	6	647	587	-2	3	6	2395	2401	-10	5	6	584	770	0	8	7	633	816	-8	5	7	1101	1148	0	8	8	-1126	-1109

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
0	10	8	-461	-440	-9	2	8	595	696	0	10	9	840	758	-10	6	9	812	810	0	9	10	-386	-438	-9	2	10	1009	943
-1	0	8	-2539	-2429	-9	3	8	1228	1260	-1	1	9	2544	2444	-11	2	9	-521	-639	-1	0	10	733	817	-9	4	10	-1326	-1366
-1	1	8	3246	3139	-9	4	8	-1397	-1531	-1	2	9	1683	1628	9	0	10	1064	999	-1	1	10	-782	-782	-9	6	10	441	203
-1	3	8	-3688	-3596	-10	0	8	2020	2129	-1	4	9	1679	1641	8	1	10	1392	1393	-1	2	10	-2818	-2794	-10	3	10	896	942
-1	4	8	1565	1511	-10	2	8	-611	-697	-1	5	9	-2402	-2355	8	2	10	349	386	-1	3	10	-1074	-1057	-11	2	10	-808	-863
-1	5	8	1681	1657	-10	6	8	-592	-557	-1	6	9	-1960	-1859	8	4	10	-648	-416	-1	4	10	2551	2570	-11	3	10	485	677
-1	6	8	554	146	-11	0	8	779	797	-1	7	9	1414	1405	7	0	10	-352	-281	-1	5	10	1259	1249	8	1	11	-526	-436
-1	7	8	-675	-714	-11	1	8	805	847	-1	8	9	599	604	7	2	10	976	1069	-1	6	10	-718	-733	8	2	11	-847	-791
-1	8	8	-1101	-1079	-11	4	8	-657	-520	-1	10	9	-462	-323	7	3	10	1194	1171	-1	7	10	1030	979	8	3	11	483	270
-1	9	8	516	449	8	1	9	-421	-333	-2	1	9	1995	1939	7	4	10	-594	-724	-1	10	10	-459	-288	6	1	11	622	546
-1	11	8	-358	-180	8	5	9	840	800	-2	2	9	1844	1766	7	5	10	-858	-771	-2	0	10	-1895	-1751	6	4	11	-367	-478
-2	0	8	-5878	-5709	7	1	9	-502	-379	-2	3	9	-754	-768	6	0	10	472	581	-2	2	10	763	692	6	5	11	-411	-433
-2	1	8	-3928	-3719	7	2	9	-662	-672	-2	4	9	623	730	6	3	10	957	907	-2	3	10	-2417	-2305	6	6	11	1188	1065
-2	2	8	3288	3040	7	3	9	312	245	-2	6	9	-1926	-1886	6	5	10	-783	-799	-2	5	10	1957	1953	6	7	11	410	50
-2	5	8	-1341	-1272	7	4	9	-800	-805	-2	7	9	-1064	-990	6	6	10	-347	-273	-2	6	10	284	162	5	1	11	494	650
-2	6	8	1514	1457	7	5	9	657	514	-2	9	9	1105	1237	6	7	10	-663	-660	-2	7	10	908	1008	5	2	11	-1154	-1143
-2	7	8	1182	1208	7	6	9	1142	1104	-2	10	9	323	302	5	1	10	1396	1406	-2	8	10	-564	-456	5	4	11	-406	-310
-2	8	8	-1285	-1330	6	1	9	-711	-675	-3	2	9	2254	2183	5	2	10	-1195	-1174	-3	1	10	-2737	-2624	5	5	11	-1099	-1110
-3	1	8	-2158	-2106	6	2	9	-1053	-1024	-3	4	9	-872	-852	5	4	10	1023	1005	-3	2	10	2121	2129	5	7	11	720	729
-3	2	8	-1803	-1796	6	3	9	606	565	-3	6	9	-549	-449	5	6	10	-373	-251	-3	3	10	-939	-910	5	8	11	294	425
-3	3	8	-1004	-986	6	6	9	710	666	-3	8	9	-1170	-1191	5	7	10	-786	-871	-3	4	10	-2073	-2064	4	1	11	995	1032
-3	4	8	2416	2399	6	7	9	917	901	-3	9	9	264	164	4	0	10	-3455	-3543	-3	5	10	424	559	4	2	11	-1185	-1137
-3	5	8	737	648	5	2	9	-1297	-1316	-3	10	9	1374	1442	4	1	10	1084	1036	-3	7	10	1280	1310	4	3	11	-1149	-1059
-3	7	8	741	909	5	4	9	722	710	-4	1	9	-1372	-1310	4	2	10	1227	1238	-3	9	10	-417	-413	4	8	11	666	529
-4	0	8	1647	1663	5	8	9	946	988	-4	2	9	2151	2130	4	3	10	668	629	-4	0	10	3994	3993	3	1	11	1137	1180
-4	1	8	-494	-403	4	1	9	833	954	-4	6	9	-1576	-1638	4	4	10	-678	-691	-4	1	10	-2275	-2263	3	3	11	-1362	-1410
-4	2	8	-1263	-1256	4	2	9	-1201	-1175	-4	7	9	1083	1117	4	5	10	424	120	-4	2	10	-2444	-2355	3	4	11	-739	-730
-4	3	8	-1639	-1645	4	3	9	-743	-765	-4	9	9	-931	-919	4	6	10	1035	981	-4	3	10	-1118	-1175	3	5	11	-533	-417
-4	4	8	1338	1333	4	5	9	239	224	-4	10	9	400	609	4	7	10	-617	-675	-4	6	10	-1298	-1309	3	6	11	877	843
-4	5	8	1247	1211	4	6	9	1539	1564	-5	1	9	-1504	-1527	4	8	10	-939	-946	-4	7	10	1003	998	3	8	11	-614	-712
-4	6	8	-567	-452	4	7	9	-336	-535	-5	2	9	1598	1584	3	1	10	-911	-1000	-4	8	10	901	948	3	9	11	1107	1133
-4	7	8	880	1067	4	9	9	746	845	-5	4	9	1272	1305	3	2	10	-1473	-1483	-4	9	10	-251	-274	2	1	11	955	1042
-4	9	8	-405	-397	3	1	9	1251	1284	-5	5	9	1519	1566	3	3	10	2442	2489	-5	0	10	822	762	2	2	11	1620	1651
-5	0	8	-1197	-1271	3	2	9	-1111	-1164	-5	6	9	-1712	-1712	3	4	10	2222	2272	-5	1	10	1332	1297	2	3	11	-236	-167
-5	1	8	357	262	3	3	9	-297	-298	-5	7	9	-996	-904	3	5	10	-936	-1005	-5	3	10	-2646	-2683	2	5	11	-1797	-1957
-5	2	8	2111	2170	3	4	9	-782	-823	-5	8	9	475	488	3	6	10	-595	-561	-5	4	10	-1323	-1289	2	7	11	1258	1348
-5	3	8	-1904	-1882	3	5	9	-1992	-1963	-6	1	9	-854	-831	3	7	10	460	163	-5	5	10	1211	1232	2	8	11	-320	-243
-5	4	8	-1533	-1566	3	6	9	1103	1080	-6	2	9	1491	1481	2	1	10	1690	1782	-5	7	10	-518	-162	1	1	11	1425	1520
-5	5	8	1890	1942	3	7	9	960	881	-6	4	9	-493	-401	2	2	10	-364	-231	-5	8	10	624	599	1	2	11	488	512
-5	8	8	-533	-509	2	1	9	591	632	-6	5	9	1115	1122	2	3	10	-1080	-1077	-6	2	10	1167	1127	1	4	11	1396	1404
-6	0	8	2334	2434	2	2	9	-1541	-1585	-6	7	9	-1061	-1043	2	4	10	2156	2223	-6	4	10	-1786	-1793	1	5	11	-1104	-1144
-6	1	8	-3455	-3549	2	3	9	-1334	-1339	-6	8	9	-1033	-1078	2	7	10	-521	-563	-6	5	10	667	631	1	6	11	-1772	-1747
-6	5	8	-614	-554	2	5	9	-1086	-1123	-6	9	9	-289	-296	2	8	10	-1119	-1073	-6	8	10	901	908	1	8	11	1037	896
-6	6	8	-838	-906	2	6	9	-815	-891	-7	1	9	-873	-842	2	9	10	353	194	-7	0	10	2187	2189	0	2	11	1421	1451
-6	7	8	1513	1596	2	8	9	1054	1143	-7	2	9	460	388	1	0	10	-2615	-2832	-7	1	10	-1609	-1632	0	3	11	-1385	-1388
-6	8	8	381	348	2	9	9	705	674	-7	3	9	1361	1381	1	1	10	445	566	-7	3	10	2007	2099	0	6	11	-643	-798
-7	0	8	1882	1911	2	10	9	-720	-868	-7	9	9	-1294	-1254	1	2	10	1155	1140	-7	4	10	-1249	-1249	0	7	11	-860	-873
-7	1	8	470	355	1	1	9	1109	1180	-8	1	9	-613	-647	1	3	10	-2047	-2164	-7	5	10	-864	-851	0	9	11	1025	1002
-7	2	8	-752	-826	1	2	9	-343	-327	-8	2	9	-657	-644	1	4	10	1479	1548	-7	7	10	775	712	0	10	11	829	898
-7	3	8	-1798	-1888	1	3	9	-2012	-2127	-8	3	9	952	1007	1	5	10	672	700	-7	8	10	846	763	-1	1	11	-715	-640
-7	4	8	-540	-681	1	4	9	-668	-489	-8	5	9	769	752	1	6	10	555	695	-7	9	10	-330	-432	-1	2	11	2025	2052
-7	6	8	-453	-512	1	7	9	-419	-481	-8	6	9	-885	-1010	1	8	10	-901	-985	-8	0	10	2772	2895	-1	3	11	-273	-42
-7	7	8	575	205	1	9	9	1540	1659	-8	8	9	827	802	0	0	10	-4073	-4321	-8	1	10	1598	1664	-1	4	11	-865	-860
-7	8	8	797	745	0	2	9	1532	1551	-9	1	9	-711	-786	0	1	10	-2960	-4267	-8	2	10	-801	-906	-1	5	11	-904	-961
-8	1	8	606	589	0	3	9	-940	-956	-9	4	9	-245	-276	0	2	10	845	894	-8	3	10	-295	-374	-1	6	11	-1235	-1232
-8	2	8	688	430	0	5	9	-1715	-1830	-9	5	9	1422	1541	0	3	10	475	614	-8	6	10	-1065	-1037	-1	7	11	809	811
-8	3	8	-870	-895	0	6	9	807	930	-9	7	9	-810	-729	0	5	10	-1029	-1008	-8	7	10	-636	-770	-1	8	11	-771	-872
-8	4	8	-1507	-1525	0	7	9	1484	1468	-10	1	9	-607	-628	0	6	10	1470	1446	-8	8	10	833	866	-1	9	11	-491	-488
-8	5	8	472	430	0	8	9	-1210	-1236	-10	3	9	500	537	0	7	10	1506	1539	-9	0	10	-273	-201	-1	10	11	1006	1053
-9	1	8	-1034	-1093	0	9	9	532	483	-10	5	9	304	169	0	8	10	-684	-719	-9	1	10	312	331	-2	1	11	-1620	-1560

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-2	2	11	1812	1796	5	2	12	-996	-1027	-3	4	12	-2961	-2931	4	1	13	501	695	-5	7	13	299	82	0	2	14	-892	-1457
-2	3	11	217	289	5	3	12	865	811	-3	5	12	1782	1762	4	3	13	-352	-212	-5	8	13	-712	-629	0	3	14	-2643	-2682
-2	4	11	1360	1296	5	4	12	2023	2015	-3	6	12	853	953	4	4	13	499	512	-5	9	13	-699	-751	0	4	14	-425	-344
-2	6	11	-2281	-2241	4	0	12	-1198	-1136	-3	8	12	412	431	4	5	13	-1553	-1533	-6	1	13	-932	-888	0	5	14	1528	1475
-2	7	11	268	339	4	1	12	1221	1164	-3	10	12	348	560	4	6	13	-411	-516	-6	2	13	-1384	-1368	0	7	14	317	179
-2	8	11	323	341	4	2	12	336	323	-4	0	12	885	907	4	7	13	599	634	-6	3	13	1122	1131	0	8	14	779	806
-3	1	11	-397	-301	4	3	12	-1426	-1430	-4	1	12	-1609	-1637	3	1	13	1028	1108	-6	4	13	705	850	0	9	14	-453	-70
-3	2	11	2025	2033	4	4	12	1017	1035	-4	2	12	526	458	3	2	13	376	551	-6	5	13	526	344	-1	0	14	-1598	-1656
-3	3	11	-368	-379	4	5	12	973	888	-4	3	12	1705	1758	3	3	13	-1121	-1096	-6	7	13	391	234	-1	2	14	1546	1629
-3	4	11	997	1007	4	8	12	-958	-857	-4	4	12	-2396	-2508	3	6	13	-1163	-1225	-6	8	13	742	811	-1	3	14	-507	-466
-3	5	11	2118	2116	3	0	12	-2542	-2673	-4	5	12	-241	-310	3	7	13	-442	-303	-6	9	13	-880	-869	-1	4	14	-3150	-3218
-3	6	11	-821	-861	3	1	12	-405	-400	-4	7	12	873	925	3	9	13	670	768	-7	1	13	616	600	-1	6	14	942	1018
-3	7	11	-1200	-1238	3	2	12	929	959	-4	8	12	1060	1029	2	1	13	812	781	-7	2	13	-1535	-1517	-1	7	14	494	509
-3	8	11	-342	-403	3	3	12	-942	-826	-5	0	12	3010	3011	2	2	13	1462	1545	-7	5	13	988	1105	-1	9	14	-372	-211
-3	9	11	471	523	3	5	12	302	103	-5	2	12	-634	-604	2	3	13	-533	-443	-7	6	13	708	754	-2	0	14	2381	2382
-4	2	11	2203	2265	3	6	12	821	842	-5	3	12	1166	1182	2	4	13	-858	-944	-7	7	13	-1042	-1000	-2	1	14	-1485	-1413
-4	3	11	1474	1418	3	8	12	-845	-758	-5	4	12	-1074	-1006	2	6	13	-532	-444	-7	8	13	518	528	-2	3	14	1439	1454
-4	4	11	-615	-737	2	0	12	-1374	-1457	-5	6	12	-1117	-1213	2	8	13	-971	-913	-8	2	13	-960	-987	-2	4	14	-693	-687
-4	5	11	645	690	2	1	12	-2459	-2609	-5	8	12	717	783	1	1	13	-451	-505	-8	4	13	-1158	-1134	-2	5	14	-473	-450
-4	6	11	332	475	2	2	12	-1111	-1283	-6	0	12	2050	2043	1	2	13	1255	1281	-8	6	13	1350	1482	-2	6	14	-972	-1015
-4	8	11	-1165	-1222	2	3	12	964	993	-6	1	12	2201	2176	1	3	13	809	811	-8	7	13	-480	-133	-2	7	14	616	501
-4	9	11	-855	-915	2	4	12	1260	1364	-6	3	12	-894	-893	1	6	13	-1338	-1381	-8	8	13	-330	-274	-2	8	14	1019	985
-4	10	11	1072	1168	2	5	12	-861	-882	-6	4	12	-1066	-1055	1	7	13	1056	1120	-9	1	13	-247	-111	-2	9	14	-394	-259
-5	1	11	-1223	-1200	2	7	12	1118	1172	-6	5	12	700	874	0	4	13	1401	1380	-9	2	13	-1229	-1279	-3	0	14	2997	2919
-5	3	11	2327	2279	2	9	12	-484	-411	-6	6	12	-647	-667	0	5	13	953	968	-9	3	13	387	292	-3	2	14	-290	-289
-5	5	11	387	431	1	0	12	-557	-516	-6	7	12	-967	-1052	0	6	13	-1785	-1830	-9	4	13	-678	-305	-3	3	14	-227	-67
-5	6	11	-1102	-1070	1	1	12	1029	1042	-6	8	12	614	574	0	8	13	493	413	-9	5	13	-1022	-907	-3	4	14	-887	-902
-5	9	11	-1466	-1495	1	2	12	-1389	-1507	-6	9	12	627	290	-1	1	13	-210	-335	-9	6	13	718	588	-3	6	14	-637	-734
-6	1	11	-1736	-1695	1	3	12	-2419	-2557	-7	2	12	1107	1062	-1	2	13	2649	2791	-9	7	13	690	617	-3	8	14	931	828
-6	2	11	-1108	-1108	1	4	12	1321	1382	-7	3	12	994	1031	-1	3	13	-277	-190	-10	2	13	-855	-873	-3	10	14	338	310
-6	3	11	613	553	1	5	12	2159	2174	-7	4	12	-1639	-1697	-1	5	13	1666	1592	-10	3	13	-773	-773	-4	0	14	1540	1538
-6	5	11	1648	1748	1	6	12	-465	-446	-7	5	12	-1182	-1270	-1	7	13	-1178	-1182	7	2	14	-888	-899	-4	1	14	1913	1921
-6	6	11	-614	-595	1	8	12	-398	-242	-8	0	12	845	974	-1	8	13	-823	-841	7	4	14	1271	1224	-4	2	14	1694	1661
-6	7	11	-930	-936	0	0	12	-1183	-1276	-8	2	12	-914	-959	-1	10	13	942	961	6	0	14	-1907	-1862	-4	3	14	-1066	-1121
-6	8	11	802	720	0	2	12	1162	1441	-8	3	12	1284	1370	-2	1	13	-1269	-1284	6	2	14	639	710	-4	4	14	-2066	-2028
-7	1	11	-1383	-1438	0	3	12	-290	-478	-8	5	12	-951	-988	-2	2	13	1449	1487	6	3	14	-837	-783	-4	5	14	358	314
-7	4	11	-612	-690	0	4	12	-940	-893	-8	7	12	-812	-658	-2	3	13	1971	1959	5	0	14	-1541	-1479	-4	7	14	-1054	-1069
-7	5	11	1197	1221	0	5	12	803	758	-9	0	12	644	618	-2	4	13	-260	-409	5	1	14	-1117	-1062	-4	8	14	559	571
-7	6	11	1125	1279	0	7	12	1312	1346	-9	1	12	1485	1631	-2	8	13	-409	-568	5	4	14	711	755	-4	9	14	525	470
-7	7	11	-617	-598	0	8	12	-565	-406	-9	2	12	-825	-893	-2	9	13	-1698	-1670	4	0	14	-405	-520	-5	0	14	396	309
-8	1	1.	-1013	-1050	0	9	12	-675	-641	-9	3	12	489	347	-2	10	13	837	813	4	1	14	-926	-952	-5	1	14	-1576	-1603
-8	2	11	-665	-738	0	10	12	-525	-138	-9	4	12	600	825	-3	1	13	-1619	-1616	4	2	14	-723	-694	-5	2	14	631	706
-8	3	11	754	794	-1	0	12	1316	1377	-9	7	12	-872	-873	-3	2	13	-894	-835	4	4	14	1242	1258	-5	3	14	2553	2676
-8	6	11	700	653	-1	1	12	-2564	-2535	-10	0	12	-1323	-1327	-3	3	13	1157	1130	4	7	14	650	554	-5	4	14	-1131	-1076
-8	7	11	496	325	-1	2	12	958	954	-10	1	12	888	959	-3	4	13	654	666	3	1	14	718	654	-5	5	14	-2195	-2270
-8	8	11	465	424	-1	3	12	-915	-847	-10	2	12	1141	1256	-3	5	13	927	798	3	3	14	-1833	-1813	-6	0	14	2007	2022
-9	2	11	-1139	-1190	-1	7	12	1171	1195	-10	6	12	432	739	-3	6	13	-1252	-1250	3	5	14	1719	1637	-6	1	14	1739	1773
-9	7	11	-661	-652	-2	0	12	4040	3946	-11	2	12	-391	-164	-3	7	13	-501	-388	2	0	14	-702	-688	-6	2	14	-1692	-1610
-10	1	11	408	348	-2	1	12	-1499	-1440	-11	3	12	1063	1100	-3	8	13	779	795	2	1	14	-1919	-1997	-6	3	14	542	489
-10	2	11	-955	-997	-2	2	12	-2199	-2130	-11	4	12	426	630	-3	9	13	-1018	-1011	2	2	14	1611	1659	-6	4	14	782	792
-10	5	11	364	352	-2	3	12	-1812	-1825	8	2	13	-317	-483	-4	1	13	-1689	-1639	2	4	14	-651	-700	-6	6	14	-711	-592
-10	6	11	1023	907	-2	4	12	1563	1583	7	1	13	571	475	-4	2	13	-445	-434	2	7	14	1189	1235	-6	7	14	-1255	-1185
8	1	12	531	638	-2	5	12	446	274	7	2	13	-585	-836	-4	4	13	-419	-410	1	0	14	1830	1913	-6	8	14	454	575
8	2	12	-717	-674	-2	6	12	-1200	-1134	7	3	13	-281	-214	-4	5	13	1928	1917	1	1	14	-1935	-2094	-7	0	14	-456	-397
7	0	12	-956	-999	-2	7	12	960	968	6	1	13	756	732	-4	7	13	-962	-944	1	2	14	-1080	-1098	-7	1	14	2169	2195
7	1	12	775	809	-2	8	12	1180	1094	6	3	13	-1045	-1049	-5	1	13	-1807	-1836	1	3	14	-877	-891	-7	3	14	701	598
6	0	12	-1275	-1270	-3	0	12	-827	-859	5	2	13	812	677	-5	3	13	1030	1068	1	4	14	608	611	-7	7	14	-953	-943
6	3	12	1161	1182	-3	1	12	934	983	5	5	13	-889	-863	-5	4	13	-762	-708	1	6	14	-930	-869	-7	8	14	312	12
6	5	12	-541	-516	-3	2	12	1944	1894	5	6	13	641	645	-5	5	13	718	679	1	7	14	994	1053	-8	0	14	-1645	-1617
5	0	12	434	437	-3	3	12	-3385	-3326	5	7	13	687	546	-5	6	13	991	1096	0	0	14	2016	2120	-8	1	14	823	755

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-8	2	14	1169	1192	-2	1	15	-1709	-1699	4	3	16	471	337	-5	5	16	-307	-230	-2	4	17	411	413	2	6	18	-973	-938
-8	3	14	1343	1352	-2	3	15	1083	988	4	5	16	-406	-474	-5	7	16	-814	-865	-2	5	17	1089	1101	2	7	18	-305	-181
-8	5	14	-549	-584	-2	4	15	-840	-726	4	7	16	1176	1138	-6	0	16	-1010	-983	-2	7	17	-1381	-1370	1	2	18	1329	1354
-8	6	14	366	423	-2	5	15	1767	1849	3	0	16	1479	1434	-6	1	16	-645	-612	-2	8	17	876	866	1	4	18	-2020	-2001
-8	7	14	-397	-529	-2	6	15	791	767	3	2	16	-1008	-992	-6	2	16	1152	1116	-3	2	17	-1594	-1611	1	5	18	-354	-72
-9	0	14	290	156	-2	7	15	-453	-606	3	3	16	-1673	-1734	-6	3	16	1603	1640	-3	4	17	-1471	-1452	0	3	18	892	890
-9	2	14	-919	-971	-2	8	15	-430	-546	3	7	16	478	189	-6	5	16	-1221	-1311	-3	5	17	595	577	0	4	18	-1315	-1353
-9	3	14	996	1089	-3	1	15	-1301	-1285	2	3	16	-1534	-1553	-6	8	16	-603	-678	-3	6	17	1802	1867	0	7	18	-477	-396
-9	4	14	1471	1451	-3	2	15	-455	-642	2	4	16	-790	-876	-7	0	16	1097	1044	-3	8	17	-750	-625	-1	0	18	2110	2233
-9	5	14	-866	-870	-3	3	15	1714	1689	2	5	16	452	566	-7	1	16	779	789	-3	9	17	367	77	-1	2	18	-1542	-1539
-9	6	14	-429	-424	-3	4	15	418	313	2	7	16	386	269	-7	2	16	-1297	-1313	-4	2	17	-1616	-1658	-1	3	18	1786	1795
-10	0	14	-586	-825	-3	6	15	1120	1059	1	0	16	-665	-648	-7	4	16	1766	1913	-4	4	17	-487	-621	-1	5	18	-1173	-1191
-10	1	14	924	830	-3	7	15	662	535	1	1	16	-745	-839	-7	7	16	-533	-632	-4	5	17	-750	-774	-1	6	18	-477	-568
-10	3	14	-589	-566	-3	9	15	-1282	-1189	1	2	16	1602	1585	-8	0	16	-2391	-2436	-4	6	17	771	766	-1	8	18	836	812
-10	4	14	809	873	-4	2	15	-1591	-1570	1	4	16	-1956	-2005	-8	1	16	1090	1081	-4	7	17	1061	1094	-2	1	18	3454	3557
-10	6	14	449	276	-4	4	15	976	990	1	6	16	512	511	-8	2	16	883	886	-4	8	17	376	201	-2	5	18	836	910
-11	0	14	-1446	-1463	-4	5	15	694	689	1	7	16	613	629	-8	3	16	-290	-337	-5	2	17	-1244	-1276	-2	7	18	-1494	-1604
-11	1	14	391	38	-4	7	15	-669	-522	1	8	16	427	313	-8	6	16	832	890	-5	3	17	-232	-374	-3	0	18	-744	-716
-11	2	14	381	363	-4	8	15	1241	1276	0	0	16	3992	4193	-8	7	16	-615	-529	-5	4	17	398	444	-3	2	18	1467	1419
7	1	15	407	432	-5	2	15	-1251	-1270	0	2	16	-1112	-1087	-9	0	16	-1522	-1539	-5	8	17	772	833	-3	3	18	2198	2205
6	1	15	935	853	-5	3	15	-325	-381	0	3	16	759	727	-9	1	16	-442	-448	-5	9	17	553	578	-3	4	18	-653	-469
6	4	15	461	439	-5	4	15	-806	-862	0	5	16	379	73	-9	3	16	734	816	-6	1	17	823	906	-3	5	18	-1043	-1017
6	5	15	-723	-624	-5	5	15	957	932	0	6	16	-1181	-1173	-9	4	16	856	871	-6	3	17	-733	-721	-3	6	18	358	457
5	1	15	955	887	-5	6	15	1372	1433	0	8	16	1296	1303	-10	2	16	-739	-826	-6	6	17	1335	1329	-4	0	18	613	528
5	2	15	812	747	-5	7	15	-1321	-1347	0	9	16	-367	-200	-10	3	16	292	335	-6	7	17	-260	-321	-4	1	18	418	366
5	3	15	-543	-443	-5	9	15	276	420	-1	0	16	2160	2264	-10	4	16	1148	1209	-6	8	17	-461	-273	-4	2	18	-391	-506
5	6	15	-625	-503	-6	1	15	-554	-459	-1	1	16	1768	1897	-11	1	16	660	687	-7	1	17	1086	1104	-4	3	18	1256	1265
4	2	15	901	997	-6	2	15	-1515	-1547	-1	2	16	995	1019	-11	2	16	-503	-181	-7	2	17	-287	-325	-4	4	18	1078	1063
4	4	15	-414	-441	-6	3	15	449	237	-1	3	16	-750	-788	-11	3	16	-1177	-1204	-7	5	17	-1584	-1605	-4	5	18	-868	-915
4	5	15	-502	-542	-6	4	15	-906	-994	-1	4	16	-1594	-1619	5	2	17	865	693	-7	6	17	867	846	-4	7	18	-385	-519
4	7	15	384	553	-6	5	15	-712	-646	-1	5	16	599	679	5	3	17	-262	-138	-7	7	17	974	951	-5	0	18	-673	-646
3	2	15	940	934	-6	6	15	1511	1586	-1	7	16	-516	-679	5	4	17	633	610	-8	1	17	948	999	-5	1	18	1576	1586
3	4	15	932	1012	-6	8	15	-506	-349	-1	8	16	602	612	4	2	17	1147	1122	-8	2	17	-431	-461	-5	2	18	-685	-801
3	5	15	-343	-344	-6	9	15	-331	-483	-2	2	16	1282	1287	3	1	17	-272	-152	-8	3	17	-763	-691	-5	3	18	-300	-318
3	6	15	-1518	-1454	-7	1	15	-225	-94	-2	3	16	654	666	3	2	17	1010	1073	-8	5	17	-809	-1010	-5	4	18	1415	1564
3	8	15	507	345	-7	2	15	-1589	-1630	-2	4	16	-1902	-1885	3	3	17	774	801	-8	6	17	-754	-784	-5	5	18	-268	-299
2	2	15	1563	1594	-7	5	15	-723	-768	-2	5	16	-986	-978	2	1	17	-589	-726	-9	1	17	333	498	-5	7	18	-647	-800
2	4	15	525	584	-7	7	15	813	827	-2	7	16	-582	-522	2	2	17	260	342	-9	3	17	-1055	-1049	-5	8	18	-338	-375
2	5	15	1019	1095	-7	8	15	691	705	-2	8	16	597	456	2	3	17	1179	1118	-10	4	17	-420	-325	-6	0	18	-3814	-3936
2	6	15	-979	-1026	-8	2	15	-566	-535	-2	9	16	461	219	2	5	17	675	651	-10	5	17	-638	-550	-6	1	18	449	165
2	7	15	-845	-893	-8	3	15	-775	-844	-3	0	16	1120	1113	2	6	17	-1026	-1099	-11	2	17	692	698	-6	2	18	876	911
2	8	15	-459	-19	-8	4	15	348	123	-3	1	16	-1112	-1102	2	8	17	513	486	6	0	18	651	566	-6	5	18	-471	-171
1	1	15	-512	-592	-9	1	15	833	807	-3	2	16	-1643	-1544	1	1	17	-1140	-1162	6	1	18	-1236	-1128	-6	6	18	1086	1047
1	2	15	1647	1712	-9	5	15	-609	-785	-3	3	16	2512	2477	1	3	17	495	505	5	0	18	647	748	-7	0	18	-881	-914
1	3	15	474	584	-10	1	15	958	943	-3	4	16	-262	-187	1	5	17	1826	1841	5	1	18	490	186	-7	1	18	-1193	-1199
1	4	15	-341	-441	-10	2	15	-258	-385	-3	5	16	-1417	-1486	1	7	17	-1013	-1006	5	3	18	-1316	-1241	-7	2	18	-800	-795
1	5	15	693	595	-10	4	15	264	258	-3	6	16	-552	-487	0	1	17	-1107	-1734	4	2	18	788	752	-7	3	18	1010	1056
1	8	15	-964	-1038	-10	5	15	-948	-978	-3	8	16	738	708	0	5	17	638	640	4	3	18	-509	-718	-7	4	18	1116	1121
1	9	15	-285	-450	-11	1	15	691	706	-4	0	16	1118	1061	0	6	17	1163	1139	4	4	18	-891	-928	-7	5	18	-500	-470
0	3	15	1312	1409	-11	2	15	-282	-49	-4	1	16	2812	2798	0	8	17	-498	-577	3	0	18	954	965	-7	8	18	-483	-567
0	6	15	-749	-772	-11	3	15	-781	-706	-4	2	16	-1546	-1550	0	9	17	-665	-793	3	1	18	-1218	-1240	-8	0	18	378	200
0	7	15	518	458	-11	4	15	405	166	-4	5	16	315	339	-1	1	17	-1025	-1161	3	3	18	775	694	-8	2	18	-832	-887
0	9	15	-1382	-1405	7	1	16	-705	-686	-4	6	16	-347	-304	-1	2	17	-758	-844	3	4	18	-880	-998	-8	3	18	-392	-429
-1	1	15	-1027	-1016	6	2	16	-630	-552	-4	7	16	-1155	-1285	-1	3	17	877	834	3	5	18	-298	-217	-8	4	18	1512	1469
-1	2	15	-378	-239	6	4	16	784	724	-4	9	16	567	472	-1	4	17	450	573	3	7	18	675	647	-8	6	18	-480	-342
-1	3	15	320	412	5	0	16	-1172	-1175	-5	0	16	-1235	-1157	-1	5	17	-233	-97	2	0	18	2482	2542	-9	0	18	-1087	-1156
-1	4	15	379	213	5	2	16	703	794	-5	1	16	1832	1899	-1	7	17	408	162	2	1	18	860	827	-9	1	18	587	444
-1	5	15	1658	1636	5	3	16	-990	-1009	-5	2	16	1052	1126	-1	8	17	794	774	2	2	18	-757	-903	-9	2	18	1007	986
-1	6	15	-1238	-1241	5	5	16	782	774	-5	3	16	1209	1187	-1	9	17	-1026	-1105	2	3	18	-431	-517	-9	3	18	-1484	-1466
-1	7	15	-878	-830	4	1	16	-2271	-2351	-5	4	16	-560	-571	-2	2	17	-1449	-1509	2	4	18	-597	-366	-9	5	18	885	768

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-9	6	18	460	399	-9	4	19	797	792	-7	1	20	-561	-514	-7	6	21	-851	-940	-10	0	22	1321	1360
-10	0	18	-581	-525	-9	5	19	-502	-303	-7	2	20	862	777	-8	2	21	1413	1352	-10	2	22	-612	-503
-10	1	18	-1426	-1455	-9	6	19	-1003	-999	-7	3	20	-1161	-1208	-8	4	21	-524	-488	-10	3	22	-998	-1013
-10	5	18	-278	-294	-10	2	19	717	855	-8	1	20	-1658	-1681	-9	2	21	700	669	3	2	23	-840	-911
-11	0	18	320	258	-11	2	19	838	758	-8	2	20	-404	-446	-9	3	21	560	649	2	2	23	-556	-701
-11	2	18	-445	-498	5	0	20	870	909	-8	4	20	623	542	-10	4	21	492	489	2	3	23	-681	-411
-11	3	18	-718	-681	4	0	20	1294	1259	-8	5	20	-341	-418	-11	1	21	-519	-287	2	4	23	258	97
5	1	19	-578	-405	4	1	20	472	527	-9	1	20	248	215	4	0	22	1010	917	1	4	23	-505	-429
5	2	19	662	517	4	3	20	-785	-713	-9	2	20	-474	-559	3	1	22	961	882	1	6	23	1135	1146
4	1	19	-717	-718	3	2	20	1238	1263	-9	3	20	-1354	-1360	2	1	22	997	832	0	5	23	-1235	-1172
4	3	19	556	320	3	4	20	-1649	-1646	-9	5	20	899	931	2	2	22	681	673	-1	3	23	-803	-817
4	5	19	380	590	2	0	20	1242	1342	-10	0	20	-450	-460	2	3	22	659	684	-1	4	23	440	388
3	1	19	-859	-923	2	1	20	-347	-556	-10	2	20	609	641	2	5	22	-314	-331	-1	5	23	-632	-634
3	5	19	888	948	2	2	20	-536	-460	-10	3	20	-669	-629	1	0	22	672	550	-1	6	23	-523	-532
2	1	19	-1115	-1100	2	3	20	1123	1288	-10	4	20	-702	-801	1	3	22	1402	1396	-2	1	23	-561	467
2	3	19	921	939	2	4	20	-328	-192	-11	1	20	-891	-1046	1	4	22	809	805	-2	2	23	541	345
1	1	19	-464	-705	2	5	20	-948	-996	5	1	21	-507	-571	1	5	22	-1193	-1130	-2	3	23	-948	-1112
1	2	19	-835	-1018	1	0	20	1305	1307	4	3	21	946	843	1	6	22	-603	-416	-2	4	23	-436	-438
1	3	19	735	838	1	1	20	1305	1291	4	4	21	574	276	0	1	22	1254	1594	-3	5	23	-1182	-1192
1	5	19	778	661	1	2	20	-676	-742	3	2	21	-734	-722	0	3	22	-289	-674	-3	7	23	808	734
1	6	19	-330	-217	1	3	20	378	448	3	3	21	426	204	0	4	22	721	776	-4	1	23	828	694
1	8	19	642	763	1	4	20	460	275	3	4	21	415	402	0	7	22	-1095	-1016	-4	3	23	-512	-595
0	5	19	1280	1222	1	6	20	-601	-384	3	5	21	579	723	-1	0	22	-1934	-1958	-4	4	23	625	720
0	6	19	779	887	1	7	20	-631	-694	2	2	21	-502	-653	-1	1	22	391	601	-4	6	23	-957	-987
0	7	19	-920	-982	0	0	20	-620	-519	2	4	21	-501	-603	-1	2	22	708	797	-5	1	23	867	913
-1	2	19	-1059	-1160	0	1	20	1624	1685	2	6	21	790	826	-1	5	22	-381	-388	-5	2	23	1160	1222
-1	4	19	-1319	-1240	0	4	20	-1035	-993	1	2	21	-952	-1015	-1	6	22	945	858	-5	6	23	-588	-598
-1	6	19	1552	1514	0	6	20	594	416	1	7	21	527	413	-2	0	22	-1495	-1593	-5	7	23	-610	-512
-1	7	19	325	409	0	7	20	-894	-824	-1	1	21	594	610	-2	1	22	-701	-697	-6	1	23	341	119
-1	8	19	-339	-261	0	8	20	-453	-165	-1	4	21	-404	-319	-2	3	22	1533	1572	-6	2	23	1177	1123
-2	2	19	-1537	-1643	-1	3	20	1908	1987	-1	6	21	1201	1131	-2	4	22	967	989	-6	3	23	487	567
-2	4	19	375	109	-1	5	20	-1306	-1292	-1	8	21	-377	-191	-3	2	22	-1098	-1253	-7	4	23	456	514
-2	8	19	966	884	-1	7	20	-478	-337	-2	1	21	920	940	-3	4	22	1947	2022	-7	6	23	-1054	-1139
-3	2	19	-1365	-1362	-2	1	20	1012	1104	-2	2	21	-484	-435	-3	5	22	490	650	-8	1	23	-604	-536
-3	3	19	-904	-1023	-2	2	20	-1016	-910	-2	4	21	-581	-584	-3	6	22	-513	-442	-8	2	23	755	848
-3	4	19	281	230	-2	4	20	1151	1148	-2	5	21	-1123	-1171	-4	0	22	-1352	-1362	-8	5	23	767	792
-3	6	19	1008	941	-2	5	20	-642	-564	-2	6	21	814	907	-4	2	22	399	520	-9	1	23	-682	-732
-4	1	19	956	1066	-2	6	20	-361	-343	-2	7	21	729	666	-4	3	22	-1200	-1215	-9	2	23	722	829
-4	3	19	-1005	-980	-3	0	20	-1829	-1918	-2	8	21	-309	-200	-4	5	22	664	622	-10	1	23	-635	-593
-4	4	19	-605	-476	-3	1	20	1514	1592	-3	1	21	1113	1185	-5	0	22	-1682	-1724	-10	3	23	645	681
-4	5	19	-1185	-1211	-3	3	20	-716	-800	-3	2	21	-1124	-1169	-5	1	22	-1254	-1193	3	0	24	730	677
-4	6	19	1448	1504	-3	4	20	728	812	-3	4	21	354	427	-5	3	22	-595	-329	3	2	24	-565	-604
-5	1	19	940	944	-3	7	20	-1001	-933	-3	5	21	-1083	-1111	-5	4	22	404	227	2	0	24	-917	-918
-5	2	19	-505	-415	-4	0	20	-2794	-2814	-3	7	21	582	612	-5	5	22	-321	-296	2	1	24	1189	1175
-5	3	19	-313	-113	-4	1	20	-879	-915	-4	1	21	1391	1342	-5	7	22	372	637	2	2	24	248	236
-5	5	19	-1880	-1917	-4	2	20	1058	1099	-4	2	21	-445	-311	-6	1	22	-1087	-1164	2	3	24	-444	-126
-5	7	19	863	887	-4	3	20	1469	1561	-4	3	21	-1332	-1390	-6	2	22	-1327	-1393	1	0	24	-1715	-1703
-5	8	19	448	346	-4	5	20	-867	-844	-4	6	21	-403	-221	-6	4	22	1287	1338	0	0	24	-575	-631
-6	1	19	1077	1090	-4	6	20	1086	1178	-5	2	21	1114	1131	-6	6	22	-379	-505	0	3	24	854	883
-6	2	19	-524	-594	-4	8	20	-740	-746	-5	4	21	-285	-327	-6	7	22	673	667	0	4	24	857	923
-6	6	19	-783	-802	-5	0	20	640	511	-5	5	21	-916	-877	-7	0	22	-419	-562	0	5	24	-394	-381
-7	1	19	824	912	-5	2	20	-1505	-1504	-5	6	21	425	251	-7	1	22	556	425	-1	3	24	-999	-971
-7	3	19	-984	-947	-5	3	20	583	519	-6	4	21	646	746	-7	2	22	523	380	-1	4	24	989	1067
-8	1	19	416	371	-5	4	20	2469	2504	-6	5	21	-956	-1040	-7	3	22	-1659	-1664	-1	5	24	778	701
-8	2	19	1063	1079	-6	0	20	-693	-777	-6	6	21	-696	-668	-7	5	22	1186	1290	-2	0	24	-1814	-1953
-8	3	19	-433	-128	-6	3	20	-920	-994	-6	7	21	597	606	-8	1	22	-991	-1111	-2	2	24	1073	1103
-8	5	19	-847	-880	-6	4	20	1123	1228	-7	2	21	868	911	-8	2	22	854	891	-2	6	24	749	653
-8	7	19	873	938	-6	5	20	763	714	-7	3	21	-810	-775	-9	0	22	1020	1038	-3	0	24	-383	-206
-9	1	19	360	369	-6	8	20	-799	-787	-7	4	21	399	623	-9	1	22	-1036	-1184	-3	1	24	-1078	-1213
-9	2	19	722	785	-7	0	20	-1465	-1517	-7	5	21	-291	-38	-9	4	22	-249	-139	-3	4	24	1229	1207

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-3	7	24	417	506																				
-4	2	24	-830	-724																				
-4	3	24	-1082	-1096																				
-4	4	24	790	805																				
-4	5	24	570	670																				
-4	7	24	605	455																				
-5	0	24	-996	-985																				
-5	1	24	234	402																				
-5	2	24	987	938																				
-5	3	24	-1105	-1176																				
-5	4	24	-683	-674																				
-5	5	24	948	1008																				
-6	1	24	-1662	-1824																				
-6	3	24	401	289																				
-6	4	24	-460	-435																				
-7	0	24	1669	1699																				
-7	1	24	-885	-716																				
-7	2	24	-675	-728																				
-7	3	24	-539	-666																				
-8	0	24	485	634																				
-8	1	24	473	453																				
-8	3	24	-1113	-1125																				
-8	4	24	-708	-860																				
-8	5	24	442	481																				
-9	1	24	-766	-611																				
-9	2	24	671	505																				
-9	4	24	-1127	-1050																				
-10	0	24	1105	1280																				
-10	2	24	-370	-483																				
2	3	25	-377	-258																				
1	1	25	287	506																				
-1	5	25	-793	-849																				
-1	6	25	-542	-512																				
-2	1	25	728	753																				
-2	2	25	724	826																				
-2	4	25	566	528																				
-2	5	25	325	32																				
-2	6	25	-753	-842																				
-3	2	25	947	982																				
-3	3	25	-421	-256																				
-3	4	25	-391	-348																				
-3	6	25	-503	-86																				
-4	2	25	884	945																				
-4	5	25	-680	-627																				
-5	1	25	-508	-626																				
-5	2	25	564	722																				
-5	4	25	712	556																				
-5	6	25	-1311	-1340																				
-6	1	25	-546	-638																				
-6	2	25	793	842																				
-6	5	25	966	877																				
-7	1	25	-560	-504																				
-7	2	25	524	465																				
-7	3	25	525	619																				
-7	5	25	461	278																				
-8	1	25	-572	-359																				
-8	3	25	594	624																				
-9	1	25	-541	-391																				
-9	3	25	-1484	-1466																				

ANNEXE III

FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVES ET CALCULES POUR

$K_2(UO_2)_4O_2(OH)_2Cl_4, 6\ H_2O$

H	K	L	FO	FC
1	6	-10	-856	-878
1	6	-11	-547	-561
1	5	3	-858	-828
1	5	2	-613	-654
1	5	0	646	649
1	5	-1	923	941
1	5	-2	1295	1342
1	5	-3	364	362
1	5	-4	-112	-40
1	5	-5	-923	-844
1	5	-6	-337	-323
1	5	-7	-156	-76
1	5	-9	-179	-189
1	5	-10	-285	-296
1	5	-11	-564	-525
1	4	4	-201	-149
1	4	3	-706	-724
1	4	2	-1252	-1320
1	4	1	-1037	-1135
1	4	0	-814	-833
1	4	-1	630	662
1	4	-2	914	949
1	4	-3	1391	1472
1	4	-4	1268	1220
1	4	-5	297	281
1	4	-6	-634	-632
1	4	-7	-523	-581
1	4	-8	-310	-298
1	4	-10	-69	-100
1	3	5	644	643
1	3	4	740	777
1	3	3	115	32
1	3	2	-423	-405
1	3	1	-1406	-1545
1	3	0	-1803	-2171
1	3	-1	-1660	-1871
1	3	-2	-249	-272
1	3	-3	977	949
1	3	-4	1328	1774
1	3	-5	1129	1143
1	3	-6	868	906
1	3	-7	-135	-140
1	3	-8	-531	-526
1	3	-9	-364	-326
1	3	-10	-169	-148
1	2	5	562	573
1	2	4	935	941
1	2	3	1162	1194
1	2	2	533	562
1	2	1	-227	-233
1	2	0	-1219	-1403
1	2	-1	-1627	-1806
1	2	-2	-2722	-2923
1	2	-3	-1406	-1369
1	2	-4	151	119
1	2	-5	1140	1207
1	2	-6	1373	1438
1	2	-7	978	976
1	2	-8	376	357
1	2	-9	-291	-200
1	2	-10	-367	-332
1	1	7	-157	-138
1	1	5	-165	-52
1	1	4	388	404
1	1	3	877	897
1	1	2	1879	2064
1	1	1	1180	1315
1	1	0	431	458
1	1	-1	-1210	-1422
1	1	-2	-1873	-2227
1	1	-3	-2198	-2605
1	1	-4	-1739	-1864
1	1	-5	-421	-427
1	1	-6	656	645
1	1	-7	942	933
1	1	-8	918	905
1	1	-9	645	597
1	1	-10	220	237
1	0	7	220	180
1	0	4	-220	-180
1	0	3	344	367
1	0	2	542	573
1	0	1	1674	1873
1	0	0	1990	2184
1	0	-1	1348	1367
1	0	-2	-344	-387
1	0	-3	-1834	-1980
1	0	-4	-2008	-2191
1	0	-5	-1606	-1978
1	0	-6	-775	-779
1	0	-7	194	103
1	0	-8	718	706
1	-1	8	-402	-371
1	-1	7	-191	-194
1	-1	6	347	344
1	-1	5	205	155
1	-1	4	119	153
1	-1	3	-226	-237
1	-1	2	280	245
1	-1	1	262	178
1	-1	0	1328	1324
1	-1	-1	1988	2112
1	-1	-2	1162	1260
1	-1	-3	303	340
1	-1	-4	-726	-750
1	-1	-5	-1100	-1096
1	-1	-6	-1401	-1375
1	-1	-7	-921	-974
1	-1	-8	-243	-272
1	-1	-9	-302	-315
1	-1	-10	-787	-774
1	-2	9	-745	-709
1	-2	8	-561	-585
1	-2	7	212	241
1	-2	6	424	458
1	-2	5	219	205
1	-2	4	-123	-92
1	-2	3	-265	-197
1	-2	2	-73	-87
1	-2	1	225	194
1	-2	0	1199	1278
1	-2	-1	1326	1426
1	-2	-2	634	643
1	-2	-3	-197	-212
1	-2	-4	-688	-629
1	-2	-5	-934	-895
1	-2	-6	429	453
1	-2	-7	-733	-736
1	-2	-8	-1176	-1215
1	-2	-9	-1348	-1389
1	-2	-10	-550	-542
1	-3	9	616	578
1	-3	8	899	778
1	-3	7	-129	-40
1	-3	6	-207	-184
1	-3	5	-237	-232
1	-3	4	-176	-189
1	-3	3	472	480
1	-3	2	683	681
1	-3	1	817	801
1	-3	0	217	157
1	-3	-1	794	736
1	-3	-2	1218	1213
1	-3	-3	932	955
1	-3	-4	300	307
1	-3	-5	-637	-626
1	-3	-6	-1184	-1133
1	-3	-7	-1696	-1781
1	-3	-8	-1762	-1638
1	-3	-9	-311	-312
1	-3	-10	450	434
1	-4	10	794	736
1	-4	9	1218	1213
1	-4	8	932	955
1	-4	7	300	307
1	-4	6	-637	-626
1	-4	5	-1184	-1133
1	-4	4	-1696	-1781
1	-4	3	-1762	-1638
1	-4	2	-311	-312
1	-4	1	450	434
1	-4	0	575	583
1	-4	-1	-144	-127
1	-4	-2	-238	-256
1	-4	-3	348	333
1	-4	-4	527	454
1	-4	-5	177	161
1	-5	10	632	640
1	-5	9	1403	1441
1	-5	8	1740	1757
1	-5	7	1013	1003
1	-5	6	-194	-176
1	-5	5	-1405	-1321
1	-5	4	-1685	-1756
1	-5	3	-1760	-1806
1	-5	2	-686	-704
1	-5	1	89	12
1	-5	0	442	486
1	-5	-1	170	117
1	-5	-2	-182	-113
1	-5	-3	-597	-598
1	-5	-4	492	475
1	-5	-5	1283	1130
1	-5	-6	1956	1946
1	-5	-7	1802	1692
1	-5	-8	725	747
1	-5	-9	-672	-685
1	-5	-10	-1214	-1249
1	-6	10	-597	-598
1	-6	8	492	475
1	-6	7	1283	1130
1	-6	6	1956	1946
1	-6	5	1802	1692
1	-6	4	725	747
1	-6	3	-672	-685
1	-6	2	-1214	-1249
1	-6	1	-1768	-1851
1	-6	0	-1033	-1054
1	-6	-1	-312	-311

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-1	5	2	358	368	2	7-10	154	176	2	2	-5	1575	1723	-2	2	2	-603	-609	-2	6	3	1076	1113	3	7	-3	-655	-653
-1	5	3	277	287	2	7-11	306	313	2	2	-6	1604	1607	-2	2	3	142	122	-2	6	4	707	716	3	7	-4	-361	-371
-1	5	4	234	196	2	8	1	711	697	2	2	-7	1383	1392	-2	2	4	-164	-140	2	-7	9	-212	-243	3	7	-5	277	252
1	-7	10	-5x7	-655	2	8	0	876	903	2	2	-8	147	101	-2	2	6	-389	-355	2	-7	8	127	113	3	7	-6	765	761
1	-7	9	-8x9	-814	2	8	-1	423	462	2	2	-9	-542	-523	-2	2	7	-461	-436	2	-7	6	625	562	3	7	-7	968	1028
1	-7	8	-5x2	-604	2	8	-2	-86	-80	2	2	-10	-925	-894	-2	2	8	-450	-440	2	-7	5	1099	1031	3	7	-8	783	735
1	-7	7	217	194	2	8	-3	-1001	-1027	2	1	6	130	182	2	-3	8	-554	-598	2	-7	4	1107	1128	3	7	-9	365	358
1	-7	6	8x1	789	2	8	-4	-1157	-1163	2	1	4	-277	-242	2	-3	7	-1193	-1211	2	-7	3	-113	-58	3	6	0	475	450
1	-7	5	1747	1792	2	8	-5	-877	-910	2	1	3	-156	-142	2	-3	6	-1413	-1464	2	-7	2	-632	-644	3	6	-2	-401	-424
1	-7	4	1443	1484	2	8	-6	-548	-569	2	1	1	90	44	2	-3	5	-1635	-1687	2	-7	1	-1497	-1525	3	6	-3	-1006	-1038
1	-7	3	10x3	1116	2	8	-7	114	6	2	1	0	-317	-405	2	-3	4	-253	-241	2	-7	0	-1291	-1327	3	6	-4	-1113	-1139
1	-7	1	-6x6	-671	2	8	-8	335	402	2	1	-1	-654	-724	2	-3	3	842	813	-2	7	1	-1094	-1094	3	6	-5	-816	-830
1	-7	0	-10x2	-1115	2	8	-9	376	364	2	1	-2	-1332	-1249	2	-3	2	2017	1886	-2	7	2	-339	-300	3	6	-6	-152	-118
-1	7	1	-9 7	-936	2	9	2	-307	-277	2	1	-3	-1717	-2015	2	-3	1	1860	1746	-2	7	3	374	383	3	6	-7	542	499
-1	7	2	-5x	-5x8	2	9	1	382	349	2	1	-4	-541	-603	2	-3	0	1474	1450	2	-8	9	242	220	3	6	-8	1283	1212
1	-8	9	-8x8	-535	2	9	0	764	747	2	1	-5	321	339	-2	3	1	-151	-161	2	-8	8	-158	-158	3	6	-9	884	876
1	-8	8	-672	-x2	2	9	-1	1166	1153	2	1	-6	1554	1561	-2	3	2	-545	-565	2	-8	5	423	434	3	6	-10	501	559
1	-8	7	-9x7	- 8	2	9	-2	1009	1111	2	1	-7	1373	1389	-2	3	3	-858	-916	2	-8	4	463	501	3	5	1	294	312
1	-8	6	-1x9	-109	2	9	-3	424	472	2	1	-8	1233	1171	-2	3	6	97	34	2	-8	3	1044	1072	3	5	0	586	592
1	-8	5	314	313	2	9	-4	-923	-936	2	1	-9	538	506	-2	3	7	-115	-73	2	-8	2	560	577	3	5	-1	711	716
1	-8	4	104	1x7	2	9	-5	-1274	-1308	2	0	7	597	541	2	-4	9	794	816	2	-8	1	-210	-104	3	5	-2	443	464
1	-8	3	1438	1474	2	9	-6	-1439	-1350	2	0	6	746	740	2	-4	8	317	341	2	-8	0	-646	-646	3	5	-4	-1022	-1035
1	-8	2	1515	1511	2	9	-7	-791	-832	2	0	5	583	576	2	-4	7	-340	-333	-2	8	1	-959	-959	3	5	-5	-1187	-1220
1	-8	1	2x1	27e	2	9	-8	-239	-257	2	0	3	-372	-371	2	-4	6	-1401	-1450	-2	8	2	-922	-890	3	5	-6	-1290	-1293
1	-8	0	-2x5	-23x	2	9-10	463	4x4	2	0	2	-624	-643	2	-4	5	-2008	-2038	2	-9	10	-266	-281	3	5	-7	-597	-574
-1	8	1	-7x6	-75x	2	9-11	237	185	2	0	0	-1x8	-1x2	2	-4	4	-2275	-2215	2	-9	8	424	415	3	5	-9	789	830
1	-9	8	-1x7	-1x5	2	4	3	-69x	-6x7	2	0	-1	55	41	2	-4	3	-1364	-1237	2	-9	4	123	104	3	5-10		995	1015
1	-9	7	-7 4	-x07	2	4	2	-804	-816	2	0	-2	-814	-815	2	-4	2	124	75	2	-9	3	300	283	3	5-11		678	696
1	-9	6	-9 7	-9x3	2	4	1	-769	-7x5	2	0	-3	-254	-276	2	-4	1	1720	1787	2	-9	2	660	642	3	4	1	-152	-129
1	-9	5	-8x7	-x22	2	4	-1	836	835	2	0	-4	-1153	-1249	2	-4	0	1049	1056	2	-9	1	559	573	3	4	0	214	264
1	-9	3	5x0	9x6	2	4	-2	1456	1575	2	0	-5	-986	-1015	-2	4	1	1642	1713	2	-9	0	182	263	3	4	-1	499	544
1	-9	2	7 6	7x6	2	4	-3	1432	1514	2	0	-6	-266	-287	-2	4	2	522	537	-2	9	1	-222	-212	3	4	-2	960	1052
1	-9	1	10x7	1x7	2	4	-4	1041	1x49	2	0	-7	703	683	-2	4	4	-576	-569	2	-10	10	-824	-830	3	4	-3	805	865
1	-9	0	-9x	-x3x	2	4	-5	-1x0x	-12x9	2	0	-8	1027	1008	-2	4	5	-357	-358	2	-10	9	-6x8	-538	3	4	-4	561	587
1	-1	6	-1x9	-814	2	4	-7	-114x	-12x5	2	0	-9	1057	1030	2	-5	10	263	198	2	-10	8	-228	-180	3	4	-5	-656	-701
1	-1	5	-7x2	-77x	2	4	-8	-1013	-1x11	2	-1	0	660	678	2	-5	9	461	473	2	-10	7	297	305	3	4	-6	-1453	-1409
1	-1	4	-5x	-5x2	2	4	-9	-443	-453	2	-1	5	898	916	2	-5	8	886	897	2	-10	3	128	119	3	4	-7	-1428	-1479
1	-1	3	-8x4	-2x0	2	4	-11	353	389	2	-1	4	956	976	2	-5	7	844	874	2	-10	1	343	283	3	4	-8	-816	-841
1	-1	1	4x1	1x5	2	3	3	-97	-158	2	-1	3	656	682	2	-5	6	197	138	2	-10	0	449	462	3	4	-9	-344	-366
1	-11	4	-4x8	-x12	2	3	2	-839	-607	2	-1	2	252	267	2	-5	5	-1343	-1266	2	-11	10	-614	-579	3	4	-10	446	438
1	-11	3	-4x8	-x37	2	3	1	-877	-9x5	2	-1	1	-1152	-1117	2	-5	4	-1796	-1635	2	-11	9	-964	-922	3	4	-11	728	698
2	9	-7	1x7	1x	2	3	0	-1156	-1279	2	-1	0	-614	-528	2	-5	3	-3141	-3150	2	-11	8	-864	-831	3	3	2	239	203
2	9	-6	3x4	332	2	3	-1	-741	-x21	-2	1	1	-x07	-x39	2	-5	2	-1791	-1898	2	-11	7	-546	-545	3	3	1	160	162
2	9	-5	5x0	5x9	2	3	-2	449	446	-2	1	2	202	200	2	-5	1	-799	-801	2	-11	6	100	115	3	3	0	-175	-194
2	9-10		61x	612	2	3	-3	1324	1341	-2	1	3	-320	-326	2	-5	0	1068	1094	2	-11	5	316	321	3	3	-1	176	227
2	8	-2	-x1x	-x12	2	3	-4	2054	2147	-2	1	4	-209	-247	-2	5	1	1397	1464	2	-11	4	146	206	3	3	-2	431	482
2	8	-3	-3x9	-2x6	2	3	-5	1x74	1730	-2	1	5	-693	-736	-2	5	2	1164	1183	2	-11	2	179	3	3	3	-3	925	1021
2	8	-5	1x1	13x	2	3	-6	736	785	-2	1	6	-651	-645	-2	5	3	636	679	2	-12	9	-404	-399	3	3	-4	980	967
2	8	-6	1x3	21x	2	3	-7	-509	-588	-2	1	7	-513	-493	-2	5	4	213	182	2	-12	8	-785	-766	3	3	-5	1078	1101
2	8	-7	-11x	-07	2	3	-8	-1123	-11x5	-2	1	8	21x	216	-2	5	5	-378	-310	2	-12	7	-743	-810	3	3	-7	-766	-792
2	8	-8	1x4	92	2	3	-9	-1013	-939	2	-2	8	-982	-980	2	-6	8	146	213	2	-12	6	-648	-662	3	3	-8	-1499	-1504
2	8	-9	2x6	31x	2	4-10		-49x	-512	2	-2	7	-1134	-1123	2	-6	7	1008	1010	2	-12	5	-216	-252	3	3	-9	-1094	-1085
2	8-10		4x7	417	2	2	4	132	98	2	-2	6	-592	-583	2	-6	6	968	899	3	8	-4	396	386	3	3-10		-607	-599
2	7	-1	-3x8	-37x	2	2	3	179	192	2	-2	5	525	547	2	-6	5	872	816	3	8	-5	737	738	3	2	4	-425	-434
2	7	-2	-7x7	-7x	2	2	1	-485	-512	2	-2	4	1221	1271	2	-6	4	-836	-764	3	8	-6	829	811	3	2	3	-283	-322
2	7	-3	-7x4	-7x3	2	2	0	-970	-1155	2	-2	3	1636	1657	2	-6	3	-1383	-1417	3	8	-7	353	406	3	2	2	159	149
2	7	-4	-x7x	-x73	2	2	-1	-1233	-1430	2	-2	2	821	771	2	-6	2	-1839	-1928	3	8	-8	252	215	3	2	1	285	284
2	7	-5	-1x9	-17x	2	2	-2	-1160	-1349	2	-2	1	965	879	2	-6	1	-1926	-1993	3	8	-9	-148	-117	3	2	0	600	628
2	7	-7	4 7	3x3	2	2	-3	-171	-149	2	-2	0	-740	-606	2	-6	0	-1258	-1298	3	8-10		-221	-240	3	2	-1	68	66
2	7	-8	1x9	181	2	2	-4	1052	1131	-2	2	1	-884	-860	-2	6	2	775	797	3	7	-2	-812	-835	3	2	-3	318	337

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	2	-4	1011	1146	-3	2	1	-1349	-1471	3	-6	0	-243	-235	3-11	1	-249	-251	4	2	2	656	639	4	-2	2	760	729
3	2	-5	745	836	-3	2	2	-923	-920	-3	6	1	1017	1015	3-12	10	-204	-235	4	2	1	1169	1182	4	-2	1	-550	-523
3	2	-6	1034	1076	-3	2	3	-779	-807	-3	6	2	1252	1262	3-12	9	-727	-729	4	2	0	1031	1068	4	-2	0	-2098	-1937
3	2	-7	443	427	-3	2	4	74	98	-3	6	3	1215	1226	3-12	8	-1085	-1099	4	2	-1	670	681	-4	2	1	-3135	-3130
3	2	-8	-233	-200	-3	2	5	548	554	-3	6	4	752	797	3-12	7	-900	-904	4	2	-2	-198	-211	-4	2	2	-1906	-1900
3	2	-9	-938	-987	-3	2	6	662	643	3	-7	10	562	570	3-12	6	-578	-597	4	2	-3	-175	-189	-4	2	3	-554	-552
3	2-10		-976	-936	-3	2	7	410	388	3	-7	9	489	483	3-12	5	171	245	4	2	-4	-604	-558	-4	2	4	751	809
3	1	5	-318	-282	3	-3	8	-405	-401	3	-7	7	-445	-421	3-12	4	644	683	4	2	-5	-438	-507	-4	2	5	1533	1627
3	1	4	-1004	-975	3	-3	7	-737	-744	3	-7	6	-644	-592	3-12	3	826	847	4	2	-6	-118	-181	-4	2	6	1386	1471
3	1	3	-891	-935	3	-3	6	-1007	-1019	3	-7	4	254	242	3-12	2	680	678	4	2	-7	-173	-206	-4	2	7	611	560
3	1	2	-545	-502	3	-3	5	-515	-530	3	-7	3	-143	-152	3-13	8	-430	-405	4	2	-8	-408	-397	-4	2	9	-358	-341
3	1	1	-67	-54	3	-3	4	624	630	3	-7	2	-271	-290	3-13	7	-779	-833	4	2	-9	-577	-568	4	-3	5	89	46
3	1	0	261	290	3	-3	3	2139	2173	3	-7	1	-656	-667	3-13	6	-832	-854	4	2-10		-374	-382	4	-3	4	442	456
3	1	-1	1049	1034	3	-3	2	2040	1923	3	-7	0	-836	-839	3-13	5	-703	-714	4	1	4	-823	-896	4	-3	3	1099	1087
3	1	-2	552	511	3	-3	1	2402	2476	3	7	1	-518	-521	4	5	-7	275	248	4	1	3	-1029	-1035	4	-3	2	1069	1006
3	1	-3	584	572	3	-3	0	900	943	3	7	2	256	219	4	5	-8	-309	-291	4	1	2	-323	-320	4	-3	1	985	918
3	1	-4	647	673	3	-3	1	-263	-232	3	7	3	736	719	4	7	-5	372	374	4	1	1	332	332	4	-3	0	272	226
3	1	-5	647	673	3	-3	2	-1099	-1103	3	7	4	804	846	4	7	-6	973	932	4	1	0	1536	1640	-4	3	1	-1474	-1486
3	1	-6	661	670	3	-3	3	-1761	-1801	3	-8	10	742	770	4	7	-7	840	848	4	1	-1	1858	1895	-4	3	2	-2301	-2365
3	1	-7	643	648	3	-3	4	-934	-952	3	-8	9	878	929	4	7	-8	499	545	4	1	-2	1228	1226	-4	3	3	-1853	-1889
3	1	-8	644	654	3	-3	5	-341	-318	3	-8	8	865	858	4	7	-10	-521	-484	4	1	-3	227	207	-4	3	4	-1318	-1348
3	1	-10	-583	-617	3	-3	6	229	243	3	-8	7	474	423	4	6	-2	-383	-365	4	1	-4	-408	-413	-4	3	6	629	633
3		8	784	798	3	-3	7	505	466	3	-8	6	-283	-267	4	6	-3	-401	-390	4	1	-5	-433	-480	-4	3	7	1253	1217
3		7	514	527	3	-3	8	333	368	3	-8	5	-749	-734	4	6	-4	-808	-846	4	1	-6	-569	-607	-4	3	8	849	798
3		6	-9	-21	3	-3	9	313	333	3	-8	4	-483	-434	4	6	-5	-208	-223	4	1	-7	-381	-403	4	-4	8	129	117
3		5	-12	-1264	3	-4	7	-481	-443	3	-8	3	135	118	4	6	-7	711	718	4	1	-10	-374	-384	4	-4	7	221	281
3		4	-1411	-1401	3	-4	6	-819	-807	3	-8	2	146	171	4	6	-8	1062	1021	4	0	5	236	273	4	-4	6	354	358
3		3	-144	-145	3	-4	5	-1470	-1480	3	-8	1	-91	-36	4	6	-9	883	865	4	0	4	-508	-475	4	-4	5	150	156
3		-1	-380	-380	3	-4	4	-1144	-1089	3	-8	0	-288	-333	4	6	-10	235	251	4	0	3	-1067	-1058	4	-4	4	-118	-64
3		-2	1501	1554	3	-4	3	-327	-312	3	-8	0	-288	-333	4	5	0	-111	-52	4	0	2	-1437	-1502	4	-4	3	399	357
3		-3	1161	1181	3	-4	2	2256	2081	-3	8	1	-336	-346	4	5	-3	-320	-343	4	0	1	-1040	-1068	4	-4	2	1002	903
3		-4	615	587	3	-4	1	2776	2640	-3	8	2	-563	-574	4	5	-4	-520	-563	4	0	0	-161	-189	4	-4	1	1106	1021
3		-5	178	153	3	-4	0	2103	2165	3	-9	10	-114	-140	4	5	-5	-752	-776	4	0	-1	1141	1087	4	-4	0	1227	1207
3		-6	246	242	-3	4	1	1324	1348	3	-9	9	680	680	4	5	-6	-401	-414	4	0	-2	2401	2249	-4	4	2	-254	-253
3	0	-7	324	337	-3	4	2	266	211	3	-9	8	1117	1077	4	5	-7	-166	-185	4	0	-3	2107	2283	-4	4	3	-1886	-1903
3	0	-8	464	476	-3	4	3	-201	-190	3	-9	7	1102	1047	4	5	-8	364	353	4	0	-4	899	919	-4	4	4	-1562	-1604
3	0	-9	507	495	-3	4	4	-1922	-1841	3	-9	6	832	813	4	5	-9	759	804	4	0	-5	-181	-185	-4	4	5	-1104	-1119
3	-1	7	344	339	-3	4	5	-971	-969	3	-9	5	306	303	4	5	-10	901	921	4	0	-6	-412	-435	-4	4	6	-396	-392
3	-1	6	924	936	-3	4	6	-552	-553	3	-9	4	-299	-305	4	5	-11	530	536	4	0	-7	-714	-713	-4	4	7	292	241
3	-1	5	1360	1356	3	-5	7	229	256	3	-9	3	-673	-671	4	4	-2	-232	-252	4	0	-8	-349	-419	4	-5	9	-688	-717
3	-1	4	800	794	3	-5	6	-275	-281	3	-9	2	-186	-182	4	4	-5	-507	-534	4	0	-9	-288	-229	4	-5	8	-419	-429
3	-1	3	644	601	3	-5	5	-637	-602	3	-9	0	141	134	4	4	-6	-917	-852	4	-1	6	578	545	4	-5	6	367	384
3	-1	2	-1008	-1024	3	-5	4	-1278	-1283	-3	9	2	-190	-166	4	4	-7	-630	-660	4	-1	5	660	654	4	-5	5	708	685
3	-1	1	-1347	-1328	3	-5	3	-1636	-1607	3-10	10		-994	-990	4	4	-8	-406	-419	4	-1	4	654	664	4	-5	4	493	458
3	-1	0	-1624	-1602	3	-5	2	-1139	-1130	3-10	9		-594	-591	4	4	-10	543	562	4	-1	3	124	41	4	-5	3	113	150
3	1	1	-1146	-987	3	-5	1	767	767	3-10	8		332	294	4	4	-11	709	807	4	-1	2	-1045	-1085	4	-5	2	-454	-427
3	1	2	-434	-433	3	-5	0	1848	1879	3-10	7		1193	1166	4	3	2	866	860	4	-1	1	-2208	-2277	4	-5	1	1014	966
3	1	3	425	448	-3	5	1	2107	2169	3-10	6		1213	1219	4	3	1	542	530	4	-1	0	-1930	-1965	4	-5	0	589	588
3	1	4	915	911	-3	5	2	1412	1431	3-10	5		984	995	4	3	0	229	175	-4	1	1	-884	-807	-4	5	1	832	840
3	1	5	625	643	-3	5	3	604	591	3-10	4		396	415	4	3	-1	-211	-202	-4	1	2	391	348	-4	5	2	476	473
3	1	6	143	149	-3	5	4	-249	-243	3-10	2		-443	-444	4	3	-2	-251	-251	-4	1	3	1600	1829	-4	5	4	-683	-708
3	1	8	207	198	-3	5	5	-942	-942	3-10	1		-358	-283	4	3	-3	-371	-395	-4	1	4	1787	1872	-4	5	5	-1069	-1100
3	1	9	284	280	-3	5	6	-850	-736	3-11	10		-904	-913	4	3	-4	-148	-167	-4	1	5	1421	1496	-4	5	6	-1084	-1070
3	-2	7	-633	-602	3	-6	10	147	203	3-11	9		-1092	-1073	4	3	-5	-203	-242	-4	1	6	345	327	-4	5	7	-481	-459
3	-2	6	196	181	3	-6	8	-409	-423	3-11	8		-926	-901	4	3	-6	-274	-298	-4	1	7	-196	-217	4	-6	9	-657	-669
3	-2	5	770	787	3	-6	7	-391	-380	3-11	7		-273	-230	4	3	-7	-681	-700	-4	1	8	-521	-478	4	-6	8	-946	-1001
3	-2	4	1742	1747	3	-6	6	146	161	3-11	6		707	725	4	3	-8	-661	-655	-4	1	9	-519	-459	4	-6	7	-813	-839
3	-2	3	1656	1614	3	-6	4	-278	-297	3-11	5		1027	1073	4	3	-9	-404	-426	4	-2	5	615	644	4	-6	6	-264	-221
3	-2	2	1417	1402	3	-6	3	-903	-882	3-11	4		1078	1121	4	3-10		-207	-223	4	-2	4	770	773	4	-6	5	116	47
3	-2	1	138	42	3	-6	2	-1134	-1162	3-11	3		606	615	4	3-11		242	200	4	-2	3	963	973	4	-6	4	853	777
3	-2	0	-1287	-1253	3	-6	1	-1017	-1021	3-11	2		203	285															

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	-6	3	709	677	4	-11	7	343	329	5	2	-6	-396	-408	-5	2	8	-296	-258	-5	6	6	-193	-198	5	-11	0	-996	-972
4	-6	2	637	635	4	-11	6	1034	1033	5	2	-7	393	470	-5	2	9	-703	-654	5	-7	8	-583	-607	-5	11	1	-490	-488
4	-6	1	-204	-219	4	-11	5	1422	1450	5	2	-8	463	445	5	-3	7	482	471	5	-7	7	-1439	-1462	5	-12	10	233	255
4	-6	0	146	142	4	-11	4	1104	1154	5	2	-9	593	618	5	-3	5	-380	-376	5	-7	6	-1480	-1431	5	-12	9	442	446
-4	6	1	400	399	4	-11	3	648	682	5	2	-10	338	289	5	-3	4	-424	-466	5	-7	5	-907	-859	5	-12	8	310	277
-4	6	2	611	625	4	-11	2	-286	-265	5	1	3	-367	-366	5	-3	3	-816	-805	5	-7	4	213	207	5	-12	5	121	143
-4	6	3	270	258	4	-11	1	-790	-802	5	1	1	533	527	5	-3	2	-473	-428	5	-7	3	1267	1178	5	-12	4	401	417
-4	6	4	292	301	4	-11	0	-980	-1003	5	1	0	1189	1247	5	-3	1	-186	-171	5	-7	2	2325	2327	5	-12	3	335	344
-4	6	5	-225	-255	4	-12	10	-127	-148	5	1	-1	1510	1594	5	-3	0	235	201	5	-7	1	1462	1482	5	-12	2	149	173
-4	6	6	-595	-491	4	-12	9	-372	-331	5	1	-2	1004	986	-5	3	1	-1447	-1360	5	-7	0	538	531	5	-12	1	-160	-174
4	-7	9	347	364	4	-12	8	-352	-342	5	1	-3	-313	-312	-5	3	2	-1274	-1284	-5	7	1	-649	-615	5	-12	0	-550	-532
4	-7	8	-454	-451	4	-12	7	-496	-496	5	1	-4	-986	-905	-5	3	3	-1137	-1151	-5	7	2	-759	-757	5	-13	9	201	233
4	-7	7	-1204	-1259	4	-12	5	438	420	5	1	-5	-1735	-1806	-5	3	5	500	505	-5	7	3	-701	-681	5	-13	8	474	440
4	-7	6	-1503	-1561	4	-12	4	1055	1104	5	1	-6	-1203	-1200	-5	3	6	1063	1081	-5	7	4	-436	-466	5	-13	7	490	472
4	-7	5	-569	-603	4	-12	3	926	941	5	1	-7	-807	-829	-5	3	7	1098	1112	5	-8	9	514	507	5	-13	6	122	130
4	-7	3	721	679	4	-12	2	672	651	5	1	-8	116	146	-5	3	8	755	720	5	-8	8	167	162	5	-13	5	-213	-175
4	-7	2	518	510	4	-13	8	-290	-305	5	1	-9	498	481	5	-4	7	944	971	5	-8	7	-343	-367	5	-13	4	-82	-86
4	-7	1	859	764	4	-13	7	-250	-237	5	1	-10	521	445	5	-4	6	932	988	5	-8	6	-1581	-1469	5	-13	3	161	226
-4	7	3	348	359	4	-13	6	-397	-436	5	0	4	-306	-278	5	-4	5	588	509	5	-8	5	-1715	-1630	5	-13	2	208	222
-4	7	4	292	291	4	-13	5	-331	-373	5	0	3	-672	-673	5	-4	4	-394	-379	5	-8	4	-1654	-1585	5	-14	9	-391	-407
-4	7	5	313	322	4	-13	3	533	517	5	0	2	-694	-716	5	-4	3	-743	-713	5	-8	3	-343	-334	5	-14	7	242	249
4	-8	10	1076	1038	4	-14	7	-107	-89	5	0	1	-253	-242	5	-4	2	-1353	-1263	5	-8	2	445	426	5	-14	6	495	496
4	-8	9	1062	1068	5	7	-7	343	334	5	0	0	228	209	5	-4	1	-781	-708	5	-8	1	1480	1495	6	6	-6	-289	-285
4	-8	8	965	957	5	6	-6	115	92	5	0	-1	1467	1433	5	-4	0	-852	-805	5	-8	0	1795	1841	6	6	-7	-247	-303
4	-8	6	-918	-903	5	6	-7	409	388	5	0	-2	1647	1571	-5	4	1	357	336	-5	8	1	1040	1010	6	5	-4	640	636
4	-8	5	-1377	-1375	5	6	-8	463	456	5	0	-3	1922	1834	-5	4	2	-493	-438	-5	8	3	-468	-483	6	5	-5	570	611
4	-8	4	-1401	-1373	5	6	-9	265	261	5	0	-4	381	360	-5	4	3	-938	-909	-5	8	4	-585	-558	6	5	-6	135	39
4	-8	3	-836	-853	5	5	-3	246	223	5	0	-5	-422	-439	-5	4	4	-998	-979	-5	8	5	-470	-409	6	5	-7	-214	-245
4	-8	2	460	456	5	5	-4	216	234	5	0	-6	-1064	-1111	-5	4	5	-372	-384	5	-9	10	327	320	6	5	-8	-460	-431
4	-8	1	534	539	5	5	-5	134	135	5	0	-7	-1285	-1394	-5	4	6	127	84	5	-9	9	477	467	6	5	-9	-168	-264
4	-8	0	642	625	5	5	-6	163	260	5	0	-8	-1014	-1065	-5	4	7	614	602	5	-9	8	745	752	6	4	-2	-313	-308
-4	8	1	193	-215	5	5	-9	451	486	5	0	-9	-253	-207	-5	4	8	868	783	5	-9	7	362	300	6	4	-3	140	177
4	-9	10	194	240	5	5	-10	448	443	5	0	-10	219	211	5	-5	8	-338	-304	5	-9	5	-1053	-1006	6	4	-4	874	883
4	-9	9	1118	1152	5	4	0	-663	-648	5	-1	4	131	77	5	-5	7	217	157	5	-9	4	-1861	-1837	6	4	-5	936	999
4	-9	8	1456	1493	5	4	-1	-903	-871	5	-1	3	-237	-232	5	-5	6	892	910	5	-9	3	-1700	-1693	6	4	-6	884	901
4	-9	7	1418	1387	5	4	-2	-642	-664	5	-1	2	-550	-546	5	-5	5	1364	1361	5	-9	2	-784	-806	6	4	-7	498	480
4	-9	6	-836	810	5	4	-3	-206	-184	5	-1	1	-1340	-1329	5	-5	4	1718	1659	5	-9	1	146	96	6	4	-9	-465	-502
4	-9	5	-234	-269	5	4	-4	263	274	5	-1	0	-769	-721	5	-5	2	-662	-607	5	-9	0	909	855	6	4	-10	-345	-389
4	-9	4	-1611	-1608	5	4	-5	362	386	-5	1	1	-318	-318	5	-5	1	-1887	-1757	-5	9	1	1200	1191	6	3	0	-383	-380
4	-9	3	-1347	-1372	5	4	-6	235	240	-5	1	2	1033	974	5	-5	0	-1408	-1335	-5	9	2	1006	991	6	3	-1	-644	-655
4	-9	2	-1040	-1040	5	4	-7	248	291	-5	1	3	1827	1957	-5	5	1	-870	-866	-5	9	3	470	457	6	3	-2	-965	-972
4	-9	1	-197	-176	5	4	-10	272	241	-5	1	4	1972	2050	-5	5	2	-76	-9	-5	9	4	-171	-99	6	3	-3	-782	-777
4	-9	0	276	216	5	4	-11	416	445	-5	1	5	867	892	-5	5	3	69	53	5	-10	8	440	417	6	3	-5	797	785
-4	9	1	574	544	5	3	1	-450	-429	-5	1	7	-748	-794	-5	5	4	-322	-296	5	-10	7	728	709	6	3	-6	1172	1078
-4	9	2	424	416	5	3	-1	-667	-675	-5	1	8	-827	-837	-5	5	5	-584	-574	5	-10	6	546	545	6	3	-7	1249	1292
4	-10	10	-386	-416	5	3	-2	-1039	-1120	-5	1	9	-951	-937	-5	5	6	-404	-393	5	-10	5	313	295	6	3	-8	717	766
4	-10	9	-159	-121	5	3	-3	-1237	-1351	5	-2	6	-336	-320	-5	5	7	-175	-130	5	-10	4	-435	-441	6	3	-9	219	245
4	-10	8	624	604	5	3	-4	-573	-607	5	-2	5	-273	-295	5	-6	8	-1140	-1167	5	-10	3	-1167	-1185	6	3	-10	-371	-340
4	-10	7	1389	1384	5	3	-6	516	539	5	-2	4	-364	-371	5	-6	7	-646	-657	5	-10	2	-1599	-1626	6	2	1	454	426
4	-10	6	1682	1738	5	3	-7	405	457	5	-2	3	119	75	5	-6	6	-327	-312	5	-10	1	-1127	-1132	6	2	0	415	393
4	-10	5	1015	1018	5	3	-8	386	407	5	-2	2	-92	-58	5	-6	5	873	845	5	-10	0	-215	-237	6	2	-1	-169	-164
4	-10	4	397	386	5	3	-9	190	159	5	-2	1	-430	-406	5	-6	4	1414	1311	-5	10	1	375	332	6	2	-2	-585	-587
-4	10	3	-914	-904	5	2	2	671	677	5	-2	0	-1520	-1411	-5	-6	3	2020	1949	-5	10	2	867	843	6	2	-3	-1259	-1259
4	-10	2	-1371	-1389	5	2	1	1090	1067	-5	2	1	-1430	-1293	5	-6	2	1206	1118	-5	10	3	815	755	6	2	-4	-1152	-1110
4	-10	1	-1088	-1076	5	2	0	788	829	-5	2	2	-902	-895	5	-6	1	-151	-158	5	-11	10	393	366	6	2	-5	-750	-711
4	-10	0	-564	-548	5	2	-1	208	252	-5	2	3	428	429	-5	-6	0	-1042	-1042	5	-11	6	517	522	6	2	-6	485	502
-4	10	2	297	302	5	2	-2	-645	-664	-5	2	4	924	926	-5	6	1	-1107	-1108	5	-11	5	527	528	6	2	-7	1055	1087
4	-11	10	-465	-450	5	2	-3	-1158	-1179	-5	2	5	1893	1960	-5	6	2	-1091	-1099	5	-11	4	339	347	6	2	-8	1098	1188
4	-11	9	-344	-368	5	2	-4	-1566	-1512	-5	2	6	1301	1338	-5	6	3	-310	-309	5	-11	2	-663	-669	6	2	-9	907	976
4	-11	8	-476	-475	5	2	-5	-1173	-1208	-5	2	7	455	502	-5	6	4	67	49	5	-11	1	-1002	-1000	6	2	-10	480	521

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
6	1	1	303	313	-6	3	4	155	158	-6	7	4	-603	-591	6-12	0	-158	-112	7	0	-8	-161	-138	7	-5	1	-1402	-1302
6	1	0	442	432	-6	3	6	482	492	-6	7	6	506	524	-6	12	1	-179	-178	7	0	-9	283	308	7	-5	0	-1902	-1809
6	1	-1	774	778	-6	3	7	479	479	6	-8	9	-229	-163	6-13	9	620	563	7	0	-10	615	619	-7	5	1	-397	-386
6	1	-2	1[illegible]	1[illegible]	-6	3	8	252	232	6	-8	7	-123	-156	6-13	8	1091	1082	7	-1	3	838	862	-7	5	2	870	870
6	1	-3	-2[illegible]	-2[illegible]	-6	3	9	-244	-169	6	-8	6	-734	-705	6-13	7	954	943	7	-1	2	926	931	-7	5	3	1598	1610
6	1	-4	-11[illegible]	-1[illegible]	6	-4	7	783	772	6	-8	5	-784	-735	6-13	6	459	467	7	-1	1	648	674	-7	5	4	1592	1565
6	1	-5	-127[illegible]	-1337	6	-4	5	[illegible]	903	6	-8	4	-388	-351	6-13	5	-409	-414	7	-1	0	162	198	-7	5	5	1038	1034
6	1	-6	-1178	-1203	6	-4	4	-569	-558	6	-8	3	315	318	6-13	4	-506	-548	-7	1	1	-437	-448	-7	5	7	-395	-401
6	1	-7	-176	-1[illegible]	6	-4	3	-1545	-1527	6	-8	2	1129	1090	6-13	3	-615	-626	-7	1	2	-918	-829	-7	5	8	-736	-745
6	1	-8	7[illegible]	722	6	-4	2	-1351	-1315	6	-8	1	1790	1792	6-13	2	-262	-317	-7	1	3	-531	-492	7	-6	6	211	199
6	1	-9	1091	1150	6	-4	1	-1732	-1616	6	-8	0	1653	1677	6-13	1	-104	-87	-7	1	4	-405	-410	7	-6	5	243	231
6	1	-10	9[illegible]	9[illegible]	6	-4	0	-[illegible]	-[illegible]	-6	8	1	1022	1012	6-14	8	349	346	-7	1	5	-138	-113	7	-6	4	962	949
6	2	0	284	2[illegible]	-6	4	1	1043	1034	-6	8	2	-434	-411	6-14	7	883	897	-7	1	8	-347	-367	7	-6	3	627	589
6	2	-1	414	4[illegible]7	-6	4	2	1113	1125	-6	8	3	-740	-759	6-14	6	899	919	-7	1	9	-281	-297	7	-6	2	87	83
6	2	-2	1[illegible]	[illegible]	-6	4	3	5[illegible]	5[illegible]	-6	8	4	-1107	-1130	6-14	5	722	752	7	-2	4	-368	-352	7	-6	1	-1129	-1049
6	2	-3	7[illegible]	6[illegible]	-6	4	4	525	542	-6	8	5	-782	-774	6-14	3	-284	-293	7	-2	3	323	347	7	-6	0	-1723	-1668
6	2	-4	-711	-711	-6	4	5	273	278	6	-9	9	-264	-298	6-14	2	-515	-486	7	-2	2	1015	1023	-7	6	1	-1831	-1819
6	2	-5	-1025	-1038	-6	4	6	265	295	6	-9	8	-283	-283	6-15	8	-416	-420	7	-2	1	1296	1265	-7	6	2	-995	-1014
6	2	-6	-1117	-1196	6	-5	7	491	514	6	-9	5	-370	-359	6-15	6	624	619	7	-2	0	1471	1370	-7	6	3	-71	-21
6	2	-7	-642	-674	6	-5	6	859	838	6	-9	4	-704	-683	6-15	5	817	817	-7	2	1	753	700	-7	6	4	1248	1252
6	2	-8	1[illegible]	1[illegible]	6	-5	5	1281	1301	6	-9	3	-656	-660	7	5	-7	-727	-782	-7	2	2	-83	-55	-7	6	5	1106	1083
6	2	-9	1[illegible]	1[illegible]	6	-5	4	[illegible]	[illegible]	6	-9	2	247	230	7	5	-8	-740	-800	-7	2	3	-1091	-1058	-7	6	6	963	936
6	2	-10	[illegible]	[illegible]	6	-5	3	-1[illegible]	-1[illegible]	6	-9	1	393	375	7	4	-4	646	661	-7	2	4	-981	-1010	-7	6	7	438	429
6	-1	3	5[illegible]	5[illegible]	6	-5	2	-1[illegible]	-1211	6	-9	0	1373	1377	7	4	-5	783	822	-7	2	5	-547	-594	7	-7	8	332	370
6	-1	2	5[illegible]	2[illegible]	6	-5	1	-2[illegible]	-1871	6	-9	1	1344	1372	7	4	-6	544	569	-7	2	6	-192	-207	7	-7	7	341	350
6	-1	1	4[illegible]	4[illegible]	6	-5	0	-2[illegible]	-2331	-6	9	2	1002	994	7	4	-8	-678	-677	-7	2	7	-237	-201	7	-7	5	145	188
6	-1	0	167	174	6	-5	0	-2[illegible]	-2831	-6	9	2	1002	994	7	4	-9	-941	-1020	-7	2	9	-221	-184	7	-7	3	753	700
-6	1	1	1[illegible]	175	-6	5	1	-1441	-1386	-6	9	3	119	145	7	4	-9	-941	-1020	-7	2	9	-221	-184	7	-7	3	753	700
-6	1	2	2[illegible]	241	-6	5	2	340	336	-6	9	4	-435	-420	7	3	-2	-228	-387	7	-3	5	-721	-726	7	-7	2	972	920
-6	1	3	9[illegible]	9[illegible]	-6	5	3	1063	1042	6-10	9	-449	-477	7	3	-3	-275	-229	7	-3	4	-986	-1033	7	-7	1	745	716
-6	1	4	1026	1071	-6	5	4	1061	1102	6-10	8	-511	-540	7	3	-5	734	726	7	-3	3	-734	-770	7	-7	0	-694	-675
-6	1	5	5[illegible]	5[illegible]	-6	5	5	531	527	6-10	7	-479	-480	7	3	-6	960	909	7	-3	2	-187	-134	-7	7	1	-849	-846
-6	1	6	-312	-310	-6	5	6	304	287	6-10	6	-361	-351	7	3	-7	843	810	7	-3	1	1185	1108	-7	7	2	-1648	-1658
-6	1	7	-7[illegible]	-5[illegible]	-6	5	7	-120	-22	6-10	5	217	206	7	3	-8	364	387	7	-3	0	1789	1658	-7	7	3	-1284	-1269
-6	1	8	-978	-1012	6	-5	8	-442	-434	6-10	4	-133	-155	7	3	-9	-259	-310	-7	3	1	1643	1555	-7	7	4	-541	-539
-6	1	9	-8[illegible]	-777	6	-6	7	-285	-2[illegible]	6-10	3	-295	-275	7	3	-10	-822	-850	-7	3	2	1216	1160	-7	7	5	438	419
-6	2	5	-581	-906	6	-6	6	233	251	6-10	2	-662	-647	7	2	-3	-278	-274	-7	3	3	540	530	-7	7	6	907	901
-6	2	4	-6[illegible]	-6[illegible]	6	-6	5	673	652	6-10	1	-151	-203	7	2	-4	-466	-456	-7	3	4	-815	-791	-7	7	7	803	779
-6	2	3	-2[illegible]	-2[illegible]	6	-6	4	1807	1716	6-10	0	168	178	7	2	-5	-190	-113	-7	3	5	-987	-927	-7	-8	8	407	419
-6	2	2	5[illegible]	5[illegible]	6	-6	3	1732	1691	-6	10	1	630	615	7	2	-6	598	523	-7	3	6	-972	-978	7	-8	7	567	589
-6	2	1	6[illegible]	773	6	-6	2	605	572	-6	10	2	910	842	7	2	-7	836	823	-7	3	7	-362	-344	7	-8	6	654	653
-6	2	0	7[illegible]	711	6	-6	1	-736	-761	-6	10	3	948	918	7	2	-8	945	968	7	-4	6	392	357	7	-8	5	404	393
-6	2	-1	4[illegible]	3[illegible]	6	-6	0	-1803	-1780	6	-11	10	648	676	7	2	-9	565	596	7	-4	5	-146	-149	7	-8	4	541	509
-6	2	1	4[illegible]	3[illegible]	6	-6	0	-1803	-1780	6	-11	10	648	676	7	1	1	-370	-385	7	-4	4	-712	-705	7	-8	2	441	439
-6	2	2	413	371	-6	6	1	-1589	-1607	6	-11	9	95	153	7	1	-1	-164	-115	7	-4	3	-1179	-1171	7	-8	1	551	526
-6	2	3	-[illegible]	-21	-6	6	2	-1595	-1588	6	-11	8	-311	-265	7	1	-2	-111	-53	7	-4	2	-1510	-1427	7	-8	0	900	886
-6	2	4	5[illegible]	519	-6	6	3	-409	-407	6	-11	7	-662	-660	7	1	-3	-284	-196	7	-4	1	-1024	-973	-7	8	2	-583	-586
-6	2	5	4[illegible]	525	-6	6	4	486	471	6	-11	6	-533	-514	7	1	-4	-419	-374	7	-4	0	633	583	-7	8	3	-967	-955
-6	2	6	6[illegible]	6[illegible]	-6	6	5	806	760	6	-11	5	-619	-617	7	1	-5	-441	-438	-7	4	1	1577	1476	-7	8	4	-977	-970
-6	2	7	1[illegible]	[illegible]	-6	6	6	583	574	6	-11	4	-144	-125	7	1	-6	197	153	-7	4	2	2273	2338	-7	8	5	-723	-711
-6	3	6	-4[illegible]	-4[illegible]	-6	6	7	407	387	6	-11	3	118	119	7	1	-7	566	603	-7	4	3	1196	1220	7	-9	9	-608	-677
-6	2	9	-6[illegible]	-6[illegible]	6	-7	8	-408	-452	6	-11	1	-380	-389	7	1	-8	838	882	-7	4	4	793	798	7	-9	8	-430	-452
6	-3	6	-2[illegible]	-2[illegible]	6	-7	7	-617	-663	6	-11	0	-241	-232	7	1	-9	693	721	-7	4	5	-295	-303	7	-9	7	375	359
6	-3	5	-7[illegible]	-7[illegible]	6	-7	6	-624	-620	-6	11	1	-177	-144	7	0	2	256	261	-7	4	6	-864	-876	7	-9	6	776	763
6	-3	4	-11[illegible]	-1170	6	-7	4	747	679	6	-12	10	756	778	7	0	0	-441	-481	-7	4	7	-735	-788	7	-9	5	1064	1020
6	-3	3	-11[illegible]	-1169	6	-7	3	1425	1340	6	-12	9	1028	1038	7	0	-1	-535	-519	-7	4	8	-466	-457	7	-9	4	525	477
6	-3	2	-9[illegible]	-943	6	-7	2	2404	2335	6	-12	8	565	541	7	0	-2	-305	-274	7	-5	6	454	457	7	-9	3	702	679
6	-3	1	376	367	6	-7	1	1611	1564	6	-12	6	-643	-657	7	0	-3	-211	-172	7	-5	5	616	632	7	-9	2	216	215
6	-3	0	8[illegible]	7[illegible]	6	-7	0	171	155	6	-12	5	-530	-518	7	0	-4	-103	-46	7	-5	4	220	235	7	-9	1	166	154
-6	3	1	12[illegible]	1[illegible]	-6	7	1	-1079	-1026	6	-12	4	-591	-543	7	0	-5	-261	-229	7	-5	3	-440	-422	7	-9	0	199	189
-6	3	2	8[illegible]	581	-6	7	2	-1574	-1544	6	-12	3	-292	-290	7	0	-7	-497	-516	7	-5	2	-1586	-1493	-7	9	1	585	587
-6	3	3	4[illegible]	479	-6	7	3	-1427	-1420	6	-12	1	225	165														

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-7	3	2	278	252	8	3	-6	-140	-79	-8	3	7	-474	-478	8	-8	1	-613	-591	8-13	0	757	764	-9	3	5	-1128	-1163
-7	3	4	-544	-543	8	3	-9	-508	-474	-8	3	8	231	213	8	-8	0	-280	-243	-8 13	1	931	925	-9	3	6	-363	-366
-7	3	5	-659	-659	8	2	-2	341	339	-8	3	9	576	578	-8	8	1	-261	-238	8-14	7	214	202	-9	3	8	775	787
7-10	9	-7	-533	5	2	-3	261	253	8	-4	4	-320	-321	-8	8	3	-212	-223	8-14	6	336	340	-9	3	9	920	923
7-10	8	-6	-878	8	2	-7	237	211	8	-4	3	-275	-281	-8	8	5	-168	-196	8-14	5	-92	-169	9	-4	4	500	541
7-10	7	-974	-969	8	2	-8	93	89	8	-4	2	-626	-625	-8	8	6	217	200	8-14	4	-489	-466	9	-4	3	345	331
7-10	5	564	584	8	2	-9	125	137	8	-4	0	464	414	8	-9	7	563	616	8-14	3	-893	-907	9	-4	2	138	42
7-10	4	13.7	1313	8	2	-10	-248	-218	-8	4	1	1260	1182	8	-9	6	1526	1543	8-14	2	-763	-769	9	-4	1	-264	-241
7-10	3	9.5	867	8	1	0	-493	-490	-8	4	2	1226	1160	8	-9	5	1492	1456	8-14	1	-600	-600	-9	4	1	340	311
7-10	2	694	670	8	1	-1	-208	-157	-8	4	3	967	954	8	-9	4	942	911	8-15	5	285	284	-9	4	2	307	265
7-10	1	2[illegible]	216	8	1	-2	226	269	-8	4	4	148	162	8	-9	2	-983	-965	8-15	3	-220	-230	-9	4	3	348	333
-7	1	2	215	23[illegible]	8	1	-3	506	520	-8	4	5	-817	-820	8	-9	1	-1315	-1278	8-15	2	-526	-525	-9	4	4	-241	-255
-7	1	3	33[illegible]	293	8	1	-4	684	649	-8	4	6	-1552	-1586	8	-9	0	-945	-930	9	2	-5	-281	-299	-9	4	5	-718	-733
-7	1	4	12[illegible]	[illegible]	8	1	-5	180	139	-8	4	7	-1292	-1280	-8	9	1	-266	-267	9	2	-6	-415	-413	-9	4	6	-1098	-1113
7-11	2	-8[illegible]	-8[illegible]	8	1	-10	159	129	-8	4	8	-606	-630	-8	9	2	-207	-165	9	2	-7	-482	-493	-9	4	7	-716	-725
7-11	7	-1013	-981	8	[illegible]	1	-570	-571	8	-5	6	-141	-186	-8	9	5	-121	-71	9	2	-8	-316	-313	-9	4	8	-162	-179
7-11	6	-11[illegible]	-1095	8	[illegible]	0	-1044	-1043	8	-5	5	-170	-163	8	-10	8	-813	-862	9	1	-2	533	525	9	-5	4	226	224
7-11	5	-5[illegible]	-5[illegible]	8	[illegible]	-1	-856	-828	8	-5	3	-563	-561	8	-10	7	-591	-609	9	1	-3	945	934	9	-5	3	602	597
7-11	3	914	9[illegible]7	8	[illegible]	-2	-670	-645	8	-5	2	-323	-291	8	-10	6	211	187	9	1	-4	893	862	9	-5	2	766	775
7-11	2	9[illegible]	921	8	[illegible]	-4	441	413	8	-5	1	-731	-675	8	-10	5	1299	1270	9	1	-5	490	445	9	-5	1	411	376
7-11	1	7[illegible]	761	8	[illegible]	-5	894	889	8	-5	0	-496	-476	8	-10	4	1750	1734	9	1	-7	-374	-373	-9	5	1	-285	-241
7-11	0	346	37[illegible]	8	[illegible]	-6	566	590	-8	5	2	954	985	8	-10	3	1436	1419	9	1	-8	-582	-598	-9	5	2	197	175
-7	11	1	1[illegible]	[illegible]	8	[illegible]	-7	166	173	-8	5	3	1029	1043	8	-10	2	670	660	9	1	-9	-454	-452	-9	5	3	206	216
-7	11	2	-125	-147	8	[illegible]	-10	183	[illegible]0	-8	5	4	924	933	8	-10	1	-382	-380	9	0	0	-660	-685	-9	5	4	318	322
-7	11	3	-125	825	8	-1	2	722	736	-8	5	5	573	559	8	-10	0	-1054	-1085	9	0	-1	-553	-553	-9	5	5	104	123
7-12	9	575	911	8	-1	1	936	935	-8	5	6	-192	-186	-8	10	1	-1160	-1195	9	0	-3	527	515	-9	5	6	-331	-312
7-12	8	944	954	8	-1	0	-617	-576	-8	5	7	-813	-809	-8	10	2	-549	-517	9	0	-4	1181	1084	-9	5	7	-751	-767
7-12	7	-575	-5[illegible]	-8	1	1	-1387	-1312	-8	5	8	-1022	-1041	-8	10	3	-146	-126	9	0	-5	1250	1156	-9	5	8	-656	-654
7-12	6	-10[illegible]	-1[illegible]	-8	1	2	-1610	-1518	8	-6	6	-590	-626	8	-11	9	-292	-285	9	0	-6	889	866	9	-6	5	-939	-985
7-12	5	-12[illegible]	-12[illegible]	-8	1	3	-1203	-1085	8	-6	5	-317	-426	8	-11	8	-730	-715	9	0	-7	212	241	9	-6	4	-504	-532
7-12	4	-8[illegible]	-8[illegible]	-8	1	4	-386	-350	8	-6	4	-315	-298	8	-11	7	-1066	-1072	9	0	-8	-245	-207	9	-6	3	173	107
7-12	3	-37[illegible]	-345	-8	1	5	268	265	8	-6	2	-431	-400	8	-11	6	-1010	-990	9	0	-9	-461	-445	9	-6	2	696	641
7-12	2	472	502	-8	1	6	584	901	8	-6	1	-457	-423	8	-11	5	-450	-439	9	0	-10	-563	-586	9	-6	1	1162	1094
7-12	1	747	745	-8	1	7	691	711	8	-6	0	-575	-565	8	-11	4	701	689	9	-1	1	-116	-31	9	-6	0	830	800
7-12	0	517	537	-8	1	8	489	450	-8	6	1	-575	-579	8	-11	3	1620	1630	9	-1	0	-511	-545	-9	6	1	315	294
-7	12	1	324	302	8	-2	3	438	478	-8	6	2	-315	-349	8	-11	2	1414	1381	-9	1	1	-864	-878	-9	6	2	-190	-176
7-13	9	9[illegible]	9[illegible]	8	-2	2	778	777	-8	6	3	303	307	8	-11	1	966	945	-9	1	2	-1019	-955	-9	6	4	155	97
7-13	8	10[illegible]	1023	8	-2	1	949	947	-8	6	4	893	913	-8	11	1	-446	-474	-9	1	3	-419	-387	-9	6	5	260	247
7-13	7	5[illegible]	942	8	-2	0	671	643	-8	6	5	953	922	-8	11	2	-852	-867	-9	1	4	259	258	-9	6	6	160	137
7-13	5	-74[illegible]	-731	-8	2	1	127	[illegible]95	-8	6	6	648	613	-8	11	3	-668	-630	-9	1	5	942	925	-9	6	8	-406	-399
7-13	4	-1079	-1055	-8	2	2	-1149	-1055	-8	6	7	177	179	8	-12	9	311	339	-9	1	6	1384	1412	9	-7	6	-318	-363
7-13	3	-10[illegible]	-1039	-8	2	3	-1729	-1609	-8	6	8	-378	-343	8	-12	7	-646	-679	-9	1	7	1143	1176	9	-7	5	-1010	-1026
7-13	2	-6[illegible]	-6[illegible]	-8	2	4	-1796	-1804	8	-7	7	418	453	8	-12	6	-947	-984	-9	1	8	525	558	9	-7	4	-1372	-1393
7-13	1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-7[illegible]	-8[illegible]	[illegible]	-7	5	-623	-644	8	-12	5	-1244	-1254	-9	1	10	-310	-302	9	-7	3	-1262	-1229
7-14	9	1[illegible]	1[illegible]	-8	2	6	-150	-179	8	-7	4	-995	-956	8	-12	4	-848	-880	9	-2	2	192	241	9	-7	2	-331	-309
7-14	8	6[illegible]	6[illegible]	-8	2	7	589	604	8	-7	3	-781	-753	8	-12	3	-170	-85	9	-2	1	215	233	9	-7	1	395	369
7-14	7	9[illegible]	[illegible]5	-8	2	8	903	907	8	-7	1	-229	-226	8	-12	2	991	1001	9	-2	0	138	148	9	-7	0	1269	1221
7-14	6	1034	1[illegible]	-8	2	9	556	583	8	-7	0	-329	-300	8	-12	1	1231	1330	-9	2	1	-342	-331	-9	7	1	1345	1349
7-14	5	4[illegible]	440	-8	2	10	137	201	-8	7	1	-467	-466	8	-12	0	1038	1047	-9	2	2	-1028	-960	-9	7	2	859	854
7-14	4	-3[illegible]	-3[illegible]	[illegible]	-8	4	-225	-293	-8	7	2	-404	-399	-8	12	1	376	365	-9	2	3	-1299	-1204	9	-8	7	755	797
7-14	3	-7[illegible]	-6[illegible]	[illegible]	-8	3	-302	-303	-8	7	3	-445	-428	-8	12	2	-144	-86	-9	2	4	-794	-750	9	-8	6	482	474
7-14	2	-6[illegible]	-6[illegible]	[illegible]	-8	3	2	225	225	-8	7	5	561	522	-8	13	9	194	206	-9	2	6	541	579	9	-8	4	-997	-970
7-14	1	-6[illegible]	-6[illegible]	[illegible]	-8	3	1	750	729	-8	7	6	660	645	8	-13	8	349	339	-9	2	7	1047	1084	9	-8	3	-1743	-1670
7-14	7	-12	[illegible]4[illegible]	[illegible]	-8	3	0	1426	1381	-8	7	7	638	645	8	-13	7	310	266	-9	2	8	1202	1228	9	-8	2	-1683	-1628
7-14	6	7[illegible]	7[illegible]	-8	3	1	[illegible]44	8[illegible]	-8	-8	7	1096	1161	8	-13	6	-347	-361	-9	2	9	836	557	9	-8	1	-757	-730
7-14	5	9[illegible]	[illegible]11	-8	3	2	682	667	8	-8	6	827	846	8	-13	5	-864	-887	9	-3	1	250	201	-9	8	1	923	909
7-14	4	67[illegible]	674	-8	3	3	-623	-611	8	-8	5	493	481	8	-13	4	-1083	-1097	9	-3	0	246	249	-9	8	2	1044	1076
[illegible]	[illegible]	-4	227	1[illegible]	-8	3	4	-1493	-1518	8	-8	4	-446	-418	8	-13	3	-930	-941	-9	3	1	331	320	-9	8	3	1213	1244
[illegible]	[illegible]	-5	149	142	-8	3	5	-1721	-1745	8	-8	3	-1003	-939	8	-13	2	-605	-602	-9	3	3	-641	-624	-9	8	4	434	426
[illegible]	[illegible]	-5	136	136	-8	3	6	-1206	-1220	8	-8	2	-1270	-1243	8	-13	1	365	376	-9	3	4	-1226	-1239	-9	8	6	-109	-107

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-9	[illegible]	7	-142	-136	9	-14	7	-448	-476	10	-5	2	935	937	-10	10	2	-277	-289	-11	3	2	704	663	11	-9	3	242	258
9	-9	7	607	625	9	-14	6	-165	-154	10	-5	1	617	620	-10	10	3	441	446	-11	3	3	711	663	11	-9	1	-160	-158
9	-9	6	937	1018	9	-14	5	76	41	10	-5	0	-483	-449	-10	10	4	813	833	-11	3	4	561	544	11	-9	0	-189	-160
9	-9	5	956	926	9	-14	4	-160	-77	-10	5	1	-731	-684	-10	10	5	1035	998	-11	3	5	305	302	-11	9	1	290	275
9	-9	4	417	478	9	-14	2	-239	-234	-10	5	2	-1012	-979	10	-11	7	396	415	-11	3	7	-229	-238	-11	9	2	422	429
9	-9	3	-578	-528	9	-14	0	110	13	-10	5	3	-833	-827	10	-11	4	160	109	-11	3	8	-163	-183	-11	9	3	890	895
9	-9	2	-1304	-1318	9	-13	8	-410	-421	-10	6	4	-339	-330	10	-11	3	350	351	11	-4	1	-720	-721	-11	9	4	747	763
9	-9	1	-2124	-2171	9	-13	7	-938	-975	-10	6	5	174	164	10	-11	2	224	241	11	-4	0	-1115	-1093	-11	9	5	149	124
9	-9	0	-1104	-1098	9	-13	6	-777	-810	10	-6	3	444	445	10	-11	1	169	182	-11	4	1	-1014	-986	-11	9	6	-466	-456
-9	9	1	-381	-383	9	-13	5	-325	-401	10	-6	2	1341	1327	10	-11	0	-185	-160	-11	4	2	-506	-480	11	-10	6	-521	-566
-9	9	2	599	581	9	-13	1	-178	-87	10	-6	1	1692	1633	-10	11	1	-738	-746	-11	4	3	375	383	11	-10	5	-550	-602
-9	9	3	912	911	9	-13	6	-675	-659	10	-6	0	1261	1212	-10	11	2	-920	-912	-11	4	4	771	812	11	-10	4	-460	-456
-9	9	4	981	959	9	-13	5	-804	-834	-10	6	1	172	83	-10	11	3	-487	-485	-11	4	5	775	788	11	-10	3	-119	-144
-9	9	5	526	557	9	-13	4	-613	-575	-10	6	2	-716	-717	10	-12	8	538	548	-11	4	6	438	443	11	-10	2	385	391
-9	-1	6	-3[illegible]	-313	9	-13	3	-141	-144	-10	6	3	-1117	-1123	10	-12	7	741	747	-11	4	8	-163	-151	11	-10	1	252	193
-9	-1	7	-1[illegible]	-1[illegible]	10	-1	-4	+32	41	-10	6	4	-795	-795	10	-12	6	802	836	-11	4	9	-242	-250	11	-10	0	-78	-53
-9	-1	5	2[illegible]	201	10	-1	-6	-514	-514	-10	6	5	-681	-673	10	-12	5	242	266	11	-5	2	570	582	-11	10	1	-176	-176
-9	-1	6	12[illegible]	1237	10	-1	-7	-756	-730	10	-7	5	-672	-709	10	-12	3	-96	-137	11	-5	1	-152	-66	-11	10	3	202	192
-9	-1	4	11[illegible]	1042	10	-1	-8	-877	-877	10	-7	4	-674	-699	10	-12	2	187	197	11	-5	0	-836	-808	-11	10	4	548	544
-9	-1	3	10[illegible]	897	10	-1	-9	212	147	10	-7	3	-447	-427	10	-12	1	223	222	-11	5	1	-1435	-1351	-11	10	5	569	581
-9	-1	1	-7[illegible]	-770	10	-1	-3	489	495	10	-7	2	282	273	10	-12	0	224	215	-11	5	2	-1362	-1340	-11	10	6	395	406
-9	-1	[illegible]	-13[illegible]	-13[illegible]	10	-1	-4	898	872	10	-7	1	1242	1198	-10	12	2	-382	-372	-11	5	3	-1010	-1011	11	-11	7	358	362
-9	-1	[illegible]	-14[illegible]	-14[illegible]	10	-1	-5	836	771	10	-7	0	1679	1625	-10	12	3	-606	-580	-11	5	5	690	638	11	-11	6	-298	-305
-9	-1	2	-7[illegible]	-748	10	-1	-6	697	845	-10	7	1	1976	2010	10	-13	7	436	459	-11	5	6	723	761	11	-11	5	-726	-726
-9	1	3	76	1[illegible]	10	-1	-7	-815	-861	-10	7	2	737	711	10	-13	6	655	731	-11	5	7	640	640	11	-11	4	-378	-363
-9	1	4	4[illegible]	4[illegible]	10	-1	-8	-722	-716	-10	7	3	-210	-216	10	-13	5	962	1023	-11	5	8	278	326	11	-11	3	-650	-690
-9	1	5	7[illegible]	746	10	-1	-9	-444	-355	-10	7	4	-866	-908	10	-13	4	731	730	11	-6	3	427	477	11	-11	2	-434	-438
-9	11	8	-213	-194	-10	1	2	-119	-147	-10	7	5	-1006	-1037	10	-13	3	109	157	11	-6	2	733	729	11	-11	1	151	138
-9	11	7	-4[illegible]	-481	-10	1	3	155	121	-10	7	6	-695	-707	10	-13	2	-236	-196	11	-6	1	981	961	11	-11	0	264	250
-9	11	6	-3[illegible]	-3[illegible]	-10	1	4	401	348	-10	7	7	-279	-267	10	-14	8	-940	-1038	11	-6	0	425	408	-11	11	1	128	114
-9	11	5	-1[illegible]	-112	-10	1	5	407	752	10	-8	5	-193	-179	10	-14	7	-544	-566	-11	6	1	-515	-502	-11	11	2	-201	-178
-9	11	4	8[illegible]	822	-10	1	6	683	972	10	-8	4	-589	-536	10	-14	6	236	202	-11	6	2	-1291	-1283	-11	11	5	295	260
-9	11	3	1341	1381	-10	1	7	656	691	10	-8	3	-1287	-1254	10	-14	5	721	726	-11	6	3	-1611	-1642	11	-12	7	938	892
-9	11	2	1212	1140	-10	1	9	-434	-458	10	-8	2	-781	-761	10	-14	4	966	960	-11	6	4	-1352	-1369	11	-12	6	825	873
-9	11	1	4[illegible]	4[illegible]	10	-2	1	-241	-210	10	-8	1	-296	-264	10	-14	3	875	899	-11	6	5	-592	-587	11	-12	4	-611	-622
-9	11	0	-1[illegible]	-107	-10	2	1	111	80	10	-9	0	928	922	10	-14	2	315	328	-11	6	6	347	317	11	-12	3	-1039	-1077
-9	11	1	-10[illegible]	-10[illegible]	-10	2	3	-248	-221	-10	9	1	1575	1555	10	-14	0	-176	-185	-11	6	7	744	742	11	-12	2	-1000	-985
-9	11	2	-10[illegible]	-10[illegible]	-10	2	5	187	1[illegible]	-10	9	2	1780	1747	10	-15	6	-735	-774	-11	6	8	612	630	11	-12	1	-828	-808
-9	11	3	-9[illegible]	-9[illegible]	-10	2	6	606	576	-10	9	3	1193	1231	10	-15	7	-1039	-1151	11	-7	2	281	296	-11	12	1	234	216
-9	11	4	-2[illegible]	-2[illegible]	-10	2	7	734	732	-10	9	5	-480	-516	10	-15	6	-906	-953	11	-7	1	734	685	-11	12	2	219	275
-9	12	6	-2[illegible]	-3[illegible]	-10	2	8	743	777	-10	9	6	-701	-659	10	-15	5	-275	-262	11	-7	0	1094	1067	11	-13	7	751	810
-9	12	5	-3[illegible]	-3[illegible]	-10	2	9	312	260	-10	9	7	-703	-691	10	-15	4	423	440	-11	7	1	886	875	11	-13	6	1072	1111
-9	12	4	-4[illegible]	-4[illegible]	10	-3	2	-471	-492	10	-9	5	353	371	10	-15	3	814	793	-11	7	3	-943	-948	11	-13	5	1102	1173
-9	12	3	4[illegible]	4[illegible]	10	-3	1	-447	-448	10	-9	3	-285	-284	10	-15	2	941	920	-11	7	4	-1382	-1362	11	-13	4	508	509
-9	12	2	5[illegible]	5[illegible]	10	-3	0	-428	-441	10	-9	2	-1060	-1018	10	-15	1	549	526	-11	7	5	-1300	-1335	11	-13	3	-295	-287
-9	12	1	1246	1233	-10	3	2	146	115	10	-9	1	-1192	-1195	10	-16	7	-377	-420	-11	7	6	-929	-945	11	-13	2	-987	-993
-9	12	0	6[illegible]	7[illegible]	-10	3	4	-235	-244	10	-9	0	-683	-685	10	-16	6	-997	-984	-11	7	8	374	406	11	-13	1	-966	-921
-9	13	1	2[illegible]	1[illegible]	-10	3	7	260	259	-10	9	1	277	300	10	-16	5	-990	-1005	11	-8	3	-114	-123	11	-13	0	-954	-937
-9	13	2	-3[illegible]	-3[illegible]	-10	3	8	486	487	-10	9	2	955	963	10	-16	4	-604	-597	11	-8	2	-108	-136	-11	13	1	-418	-426
-9	13	3	-2[illegible]	-2[illegible]	-10	3	9	632	665	-10	9	3	1497	1536	10	-16	2	467	443	11	-8	1	135	161	-11	13	3	257	261
-9	14	8	-2[illegible]	-2[illegible]	10	-4	3	580	584	-10	9	4	1272	1261	11	0	-6	-121	-127	11	-8	0	349	381	11	-14	7	-190	-192
-9	13	7	-1[illegible]	-1[illegible]	10	-4	1	-515	-514	-10	9	5	538	537	11	0	-7	-319	-328	-11	8	1	877	858	11	-14	6	548	595
-9	13	5	-2[illegible]	-2[illegible]	10	-4	0	-718	-643	10	-10	7	-160	-117	11	0	-8	-542	-522	-11	8	2	1155	1140	11	-14	5	894	927
-9	13	4	-1[illegible]	-1[illegible]	-10	4	1	-956	-885	10	-10	5	193	169	-11	1	8	-196	-211	-11	8	3	474	449	11	-14	4	1331	1350
-9	13	3	-4[illegible]	-4[illegible]	-10	4	2	-312	-301	10	-10	4	344	364	-11	1	9	-366	-400	-11	8	4	-294	-309	11	-14	3	867	853
-9	13	1	4[illegible]	5[illegible]	-10	4	4	291	306	10	-10	3	165	224	-11	2	1	537	515	-11	8	5	-1042	-1055	11	-14	2	154	149
-9	13	0	5[illegible]	[illegible]	-10	4	6	-186	-171	10	-10	2	130	159	-11	2	2	501	484	-11	8	6	-1027	-1038	11	-14	1	-711	-704
-9	14	1	6[illegible]	6[illegible]	-10	4	9	274	193	10	-10	1	-653	-647	-11	2	3	452	460	-11	8	7	-830	-824	11	-14	0	-891	-877
-9	14	2	4[illegible]	3[illegible]	10	-5	4	603	632	10	-10	0	-1101	-1072	-11	2	6	-262	-270	11	-9	6	-325	-337	-11	14	1	-779	-764
-9	14	3	-9[illegible]	-9[illegible]	10	-5	3	1081	1107	-10	10	1	-931	-936	11	-9	0	-447	-433	11	-9	4	228	245	-11	14	2	-468	-445

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
11	-15	7	-704	-759	-12	7	6	-231	-227	12	-14	2	-369	-361	-13	9	2	-994	-983	13	-16	2	-254	-259	14	-13	3	311	348
11	-15	6	-506	-529	-12	7	7	254	310	12	-14	1	-861	-865	-13	9	3	-446	-471	13	-17	5	696	726	14	-13	2	170	142
11	-15	5	175	208	-12	7	8	659	677	12	-14	0	-1122	-1117	-13	9	5	280	264	13	-17	4	382	406	14	-13	0	-173	-117
11	-15	4	687	684	12	-8	4	513	530	-12	14	1	-893	-896	-13	9	6	331	384	-14	5	4	-250	-220	-14	13	1	180	149
11	-15	3	1011	1035	12	-8	3	305	321	-12	14	2	-408	-424	13	-10	4	125	150	-14	5	5	-257	-236	-14	13	2	383	382
11	-15	2	942	936	12	-8	1	-138	-96	12	-15	7	-231	-251	13	-10	3	797	849	-14	5	6	-277	-252	-14	13	3	385	389
11	-15	1	521	543	12	-8	0	-361	-347	12	-15	4	427	419	13	-10	2	1316	1364	-14	6	1	735	705	-14	13	4	153	147
11	-16	0	-240	-235	-12	8	4	-352	-354	12	-15	3	581	525	13	-10	1	1087	1114	-14	6	2	692	694	14	-14	5	-670	-724
11	-16	7	-334	-345	-12	8	5	-434	-452	12	-15	2	571	565	13	-10	0	621	647	-14	6	3	348	298	14	-14	4	-210	-89
11	-16	6	-576	-722	-12	8	6	-483	-494	12	-15	0	-448	-457	-13	10	2	-655	-640	-14	6	5	-379	-324	14	-14	3	167	213
11	-16	5	-764	-777	-12	8	7	-342	-324	-12	15	1	-708	-701	-13	10	3	-915	-931	-14	6	6	-295	-302	14	-14	2	387	402
11	-16	4	-230	-198	12	-9	4	662	673	12	-16	6	-169	-197	-13	10	4	-756	-755	-14	6	7	-321	-280	14	-14	1	269	266
11	-16	2	744	769	12	-9	3	819	840	12	-16	5	-183	-154	-13	10	5	-311	-276	-14	7	1	331	340	-14	14	1	-194	-145
11	-16	1	803	772	12	-9	2	784	788	12	-16	3	232	228	13	-11	5	-555	-568	-14	7	2	667	700	14	-15	5	-733	-786
11	-17	5	-438	-438	12	-9	1	822	794	12	-16	2	377	369	13	-11	4	-599	-605	-14	7	3	814	844	14	-15	4	-934	-975
11	-17	4	-734	-745	-12	9	1	-404	-426	12	-16	1	464	477	13	-11	3	-200	-172	-14	7	4	572	614	14	-15	3	-489	-492
-12	2	3	341	379	-12	9	4	181	179	12	-17	5	159	39	13	-11	2	534	550	-14	7	5	178	137	14	-15	1	287	300
-12	2	5	-655	-585	-12	9	6	-262	-245	12	-17	4	-132	-147	13	-11	1	1234	1306	-14	7	6	-236	-269	14	-15	0	299	294
-12	2	6	-774	-751	12	-10	5	-701	-731	-13	3	4	222	196	13	-11	0	1445	1470	-14	7	7	-328	-293	-14	15	1	304	266
-12	2	7	-478	-525	12	-10	4	-432	-471	-13	3	5	-148	-127	-13	11	1	937	962	14	-8	1	-816	-833	14	-16	4	-595	-648
-12	2	8	-159	-161	12	-10	3	514	510	-13	3	6	-614	-647	-13	11	2	338	332	14	-8	0	-1018	-1022	14	-16	3	-1029	-1069
-12	3	1	694	830	12	-11	2	938	939	-13	3	7	-874	-861	-13	11	3	-362	-333	-14	8	1	-616	-617	14	-16	2	-726	-755
-12	3	2	747	745	12	-11	1	1044	1056	-13	4	2	304	269	-13	11	4	-794	-800	-14	8	3	514	524	14	-16	1	-250	-272
-12	3	3	945	934	12	-11	0	829	843	-13	4	3	536	496	-13	11	5	-768	-773	-14	8	4	920	940	14	-17	4	208	165
-12	3	4	742	781	-12	10	1	280	274	-13	4	4	629	640	13	-12	5	-236	-292	-14	8	5	733	750	14	-17	3	-311	-329
-12	3	5	210	234	-12	10	2	-164	-188	-13	4	5	389	408	13	-12	4	-563	-616	-14	8	6	412	396	14	-17	2	-845	-831
-12	3	6	-360	-358	-12	10	3	-334	-319	-13	4	7	-376	-426	13	-12	3	-677	-680	14	-9	2	238	271	-15	6	5	-637	-674
-12	3	7	-632	-559	-12	10	5	117	133	-13	4	8	-749	-762	13	-12	2	-456	-486	14	-9	1	-200	-135	-15	7	2	818	836
-12	3	8	-625	-547	12	-11	6	-512	-558	-13	5	1	160	142	13	-12	1	198	94	14	-9	0	-810	-828	-15	7	3	733	768
12	-4	0	-542	-567	12	-11	5	-1045	-1152	-13	5	4	356	380	13	-12	0	927	947	-14	9	1	-1017	-1095	-15	7	4	457	481
-12	4	1	-536	-561	12	-11	4	-1120	-1142	-13	5	5	687	689	-13	12	1	1280	1326	-14	9	2	-1011	-1073	-15	7	5	-131	-225
-12	4	3	704	781	12	-11	3	-904	-932	-13	5	6	524	525	-13	12	2	1081	1078	-14	9	3	-355	-349	-15	7	6	-606	-597
-12	4	4	974	969	12	-11	1	830	835	-13	5	7	328	298	-13	12	3	615	617	-14	9	4	228	240	-15	8	1	-96	-115
-12	4	5	1004	1056	12	-11	0	1323	1322	-13	6	1	253	230	13	-13	6	115	18	-14	9	5	630	648	-15	8	2	234	249
-12	4	6	611	614	-12	11	1	515	807	-13	6	2	285	300	13	-13	5	120	169	-14	9	6	833	843	-15	8	3	692	718
-12	4	8	-556	-571	-12	11	2	488	501	-13	6	3	151	92	13	-13	4	-117	-108	14	-10	3	435	439	-15	8	4	945	957
12	-4	1	-287	-327	-12	11	4	-232	-222	-13	6	6	447	482	13	-13	3	-430	-444	14	-10	2	701	734	-15	8	5	754	780
12	-5	0	-515	-515	12	-12	6	260	274	-13	6	7	484	497	13	-13	2	-625	-634	14	-10	1	389	447	15	-9	0	-334	-349
-12	5	1	-554	-719	12	-12	5	-324	-378	-13	6	8	335	360	13	-13	1	-617	-616	-14	10	1	-478	-491	-15	9	1	-560	-609
-12	5	2	-694	-681	12	-12	4	-1100	-1159	-13	-7	2	-627	-647	-13	13	1	304	310	-14	10	2	-1058	-1105	-15	9	2	-397	-398
-12	5	3	-577	-594	12	-12	3	-1209	-1239	-13	-7	1	-615	-614	-13	13	2	963	988	-14	10	3	-1139	-1192	-15	9	4	518	549
-12	5	4	446	416	12	-12	2	-1335	-1357	-13	-7	0	-395	-407	-13	13	3	931	946	-14	10	4	-691	-686	-15	9	5	806	802
-12	5	5	1033	1024	12	-12	1	-586	-582	-13	7	2	208	161	13	-14	6	-251	-296	-14	10	5	-174	-121	-15	9	6	852	881
-12	5	6	1079	1098	12	-12	0	279	258	-13	7	3	440	460	13	-14	4	102	137	-14	10	6	418	431	15	-10	1	-165	-106
-12	5	7	750	762	-12	12	1	1086	1080	-13	7	4	323	339	13	-14	3	264	230	14	-11	2	315	340	15	-10	0	-190	-122
-12	5	8	639	601	-12	12	2	1069	1098	-13	7	7	133	199	13	-14	2	-278	-275	14	-11	1	628	683	-15	10	1	-161	-197
12	-5	1	144	115	-12	12	3	620	639	13	-8	3	284	284	13	-14	1	-457	-446	14	-11	0	609	616	-15	10	2	-516	-522
-12	6	1	-513	-536	12	-13	6	606	606	13	-8	1	-728	-737	13	-14	0	-578	-567	-14	11	1	326	322	-15	10	3	-515	-498
-12	6	2	-711	-701	12	-13	5	501	470	13	-8	0	-830	-847	-13	14	1	-420	-410	-14	11	2	-270	-262	-15	10	4	-166	-188
-12	6	3	-638	-712	12	-13	4	94	82	-13	8	1	-623	-649	13	-15	5	-254	-302	-14	11	3	-675	-644	-15	10	5	221	277
-12	6	4	-613	-610	12	-13	3	-832	-871	-13	8	2	-135	-160	13	-15	4	-284	-306	-14	11	4	-1100	-1123	15	-11	2	-344	-363
-12	6	6	598	623	12	-13	2	-1232	-1253	-13	8	3	179	169	13	-15	3	-83	-103	-14	11	5	-826	-846	15	-11	1	-298	-330
-12	6	7	1048	1075	12	-13	1	-1228	-1248	-13	8	4	364	326	13	-15	2	183	191	14	-12	4	237	260	-15	11	2	-122	-56
-12	6	8	626	641	12	-13	0	-365	-389	-13	8	5	434	417	13	-15	1	153	69	14	-12	3	101	95	-15	11	3	-295	-313
12	-6	1	-191	-178	-12	13	2	575	591	-13	8	6	255	241	13	-15	0	-262	-210	14	-12	0	475	520	-15	11	4	-432	-438
12	-7	0	75	86	-12	13	3	818	826	13	-9	3	1024	1048	-13	15	1	-432	-407	-14	12	1	552	535	-15	11	5	-288	-290
-12	7	2	-276	-274	12	-14	6	307	305	13	-9	2	705	734	13	-16	6	348	381	-14	12	2	423	431	15	-12	3	324	306
-12	7	3	-673	-673	12	-14	5	565	564	13	-9	1	230	272	13	-16	5	142	139	-14	12	4	-335	-366	15	-12	2	-216	-221
-12	7	4	-571	-547	12	-14	4	634	632	13	-9	0	-347	-349	13	-16	4	-210	-140	14	-13	5	154	164	15	-12	1	-367	-408
-12	7	5	-502	-502	12	-14	3	392	401	-13	9	1	-809	-916	13	-16	3	-264	-261	14	-13	4	214	227	15	-12	0	-416	-469

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-15	12	1	-330	-316	-15	14	1	-157	-158	15	-16	2	-708	-757	-16	11	2	584	619	-16	13	2	-669	-703	16	-16	1	348	362
-15	12	2	-201	-196	-15	14	2	-488	-464	15	-16	0	532	495	-16	11	3	466	522	-16	13	3	-344	-359	-17	12	2	239	245
15	-13	3	723	746	-15	14	3	-364	-399	-16	9	4	274	275	16	-12	1	-720	-798	16	-14	2	722	792	-17	13	1	-740	-785
15	-13	2	524	620	15	-15	4	-825	-943	-16	9	5	391	391	16	-12	0	-735	-821	16	-14	1	797	860	-17	13	2	-542	-575
15	-13	0	-432	-425	15	-15	3	-345	-418	-16	10	1	477	486	-16	12	1	-533	-559	16	-14	0	267	312	-17	14	1	-602	-622
-15	13	1	-486	-476	15	-15	2	237	292	-16	10	2	335	332	-16	12	3	433	460	-16	14	1	-371	-346					
-15	13	2	-365	-356	15	-15	1	691	701	-16	10	3	142	132	-16	12	4	548	555	-16	14	2	-747	-749					
15	-14	3	445	514	15	-15	0	794	820	-16	10	4	261	171	16	-13	2	516	543	16	-15	2	497	499					
15	-14	2	749	811	-15	15	1	689	659	-16	10	5	204	195	16	-13	1	-125	-113	16	-15	1	753	788					
15	-14	1	857	863	15	-16	4	-815	-881	16	-11	0	-316	-298	16	-13	0	-641	-654	16	-15	0	833	881					
15	-14	0	386	428	15	-16	3	-1092	-1139	-16	11	1	281	229	-16	13	1	-921	-956	-16	15	1	577	590					